

Polimeroldatok hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban

Doktori (PhD) értekezés

Rica Tamás

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota és Dr. Horváth Dezső

Környezettudományi Doktori Iskola

SZTE TTIK, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged, 2011

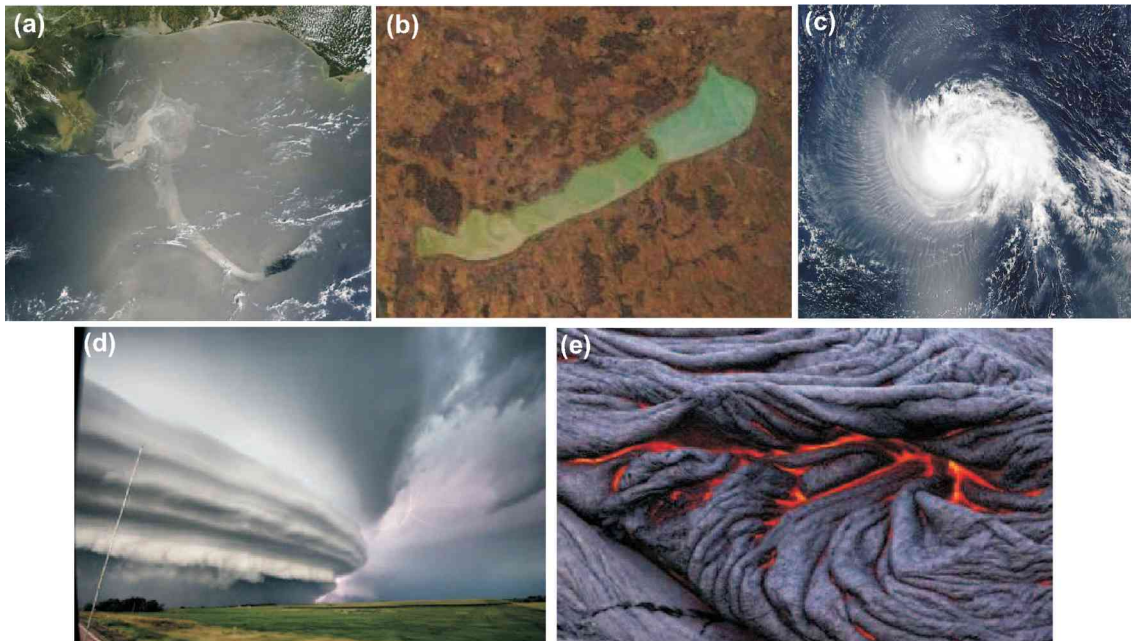
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi áttekintés	3
3. Kísérleti rész	13
3.1. A reaktánsanyag összetétele	13
3.1.1. A nátrium-klorit tisztítása	14
3.1.2. Az alkalmazott polimerek	14
3.2. Kísérleti berendezések	17
3.2.1. Sűrűségmérés	17
3.2.2. Hőmérsékletmérés	17
3.2.3. Viskozitásmérés	18
3.3. Kísérleti elrendezés	18
3.3.1. A reakció-diffúzió front sebességének meghatározása	18
3.3.2. A lineáris tartomány vizsgálata	18
3.3.3. A nemlineáris tartomány vizsgálata	20
3.3.4. A frontalak oldalirányú vizsgálata	21
4. Kiértékelési módszerek	23
4.1. A frontsebesség meghatározása	23
4.2. A diszperziós görbe meghatározása	24
4.3. A frontamplitúdó és a hullámok átlagos számának meghatározása . . .	27
4.4. Az autokorrelációs függvény	28
5. Eredmények	29
5.1. Az oldatviszkózitás hatása a mintázatképződésre	29
5.1.1. A reaktánsoldat viszkozitásának beállítása	29
5.1.2. A frontsebesség változása	30
5.1.3. A lineáris tartomány vizsgálata	30
5.1.4. A nemlineáris tartomány vizsgálata	32
5.2. Az oldatviszkózitás változás hatása a mintázatképződésre	37

5.2.1.	A front terjedése poliakrilamid-oldatban	38
5.2.2.	A front terjedése polielektrolitban	41
5.2.3.	A pH és az ionerősség oldatviszkozitásra gyakorolt hatása	44
5.3.	A multikomponens konvekció poliakrilát tartalmú oldatban	46
5.3.1.	A kialakult mintázat mennyiségi jellemzése	49
5.3.2.	Az autokatalizátor-megkötés hatása	52
5.3.3.	A reakciófront oldalirányú vizsgálata	54
5.3.4.	A nemmonoton sűrűségváltozás	55
5.3.5.	Alternáló frontszerkezet	56
5.3.6.	A reakciófront oldalirányú vizsgálata	60
5.3.7.	Az alternáló frontszerkezet értelmezése	62
5.3.8.	Az állandósult frontszerkezet értelmezése	64
6.	Összefoglalás	66
7.	Summary	72
	Irodalomjegyzék	77
	Köszönetnyilvánítás	85

1. Bevezetés

Összetett világunk élénk táruló megannyi formája, a folytonos változás talajából merítve ihletet, számos térbeli mintázattal vesz körül bennünket, mint pl. a tengeráramlatok (1. (a)–(b)), légköri felhők (1. (c)–(d)) vagy a lávafolyamok (1. (e)) [1, 2]. Ezen alakzatok közegmozgás révén jönnek létre, melyet legtöbbször a különböző állapotú, illetve anyagi minőségű közegek egymásra hatása vált ki. A tengeráramlatoknál és a légköri képződményeknél a különböző sűrűségű közegek egymáshoz képesti elmozdulása, a lávafolyamoknál a forró és a hűlő rétegekre jellemző nagyfokú viszkozitáskülönbség következtében létrejövő különböző anyagáramok okoznak mintázatképződést. Legyen szó bármely fenti természeti jelenségről, a gravitációra vezethető vissza a mintázatképződés hajtóereje. A felsorolt példák mind gigantikus méretűek ahhoz képest, mint amilyen mérettartományban zajló folyamatokat könnyedén tudunk befolyásolni laboratóriumi körülmények között tudományos vizsgálódás céljából. Ehhez olyan modelleket kellett a tudománynak megalkotnia, mely a méretekből adódó nehézségeket áthidalja.



1. ábra. Néhány, természetben előforduló mintázatképződés fényképe: a Mexikói öbölben úszó olajfolt (a) [3], a Balaton vizének szél általi áramlása, melyet a zöldalgák tesznek látványossá (b) [4], az Isabel hurrikán az Atlanti-óceán felett, felülnézetből (c) [5], viharfelhő (d) [6], lávafolyam felszínén képződött mintázat (e) [7].

Munkám során a hidrodinamikai erők folyadékok belső mozgására gyakorolt hatásának vizsgálatához állítottunk össze laboratóriumi fizikai-kémiai rendszereket, melyeken a különböző közegek sűrűség- vagy viszkozitáskülönbségének hatását tanulmányoztuk gravitációs térben. Kísérleteink kivitelezéséhez különböző anyagi minőségű polimereket alkalmazva módosítottuk a reakciókörülményeket annak megfelelően, hogy a frontviselkedés mely tulajdonságait kívántuk felderíteni.

2. Irodalmi áttekintés

A közegmozgás tanulmányozásához használt kísérleti körülmények kidolgozásának bölcsőjét Lord Rayleigh teremtette meg, aki elméleti munkájában két egymásra rétegzett nemelegyedő folyadék határfelületének viselkedését mutatta be, mely a gravitációs erő irányának megfelelően eltérően viselkedik. Amennyiben a nagyobb sűrűséggel rendelkező folyadék a kisebb sűrűségű alatt helyezkedik el, a kettejük között húzódozó határfelületet ért perturbációk keltette zavar csökkenését, míg ellenkező esetben, ahol a nagyobb sűrűségű folyadék van felül, a zavar erősödését írta le, melyről elméleti munkájában 1883-ban számol be [8]. Az elméleti megfontolásokat továbbfinomítva Taylor foglalkozott hasonló hidrodinamikai rendszerek gyorsulás hatására történő stabilitásvesztésével [9]. A különböző sűrűségű folyadékok gravitációs erő hatására történő stabilitásvesztésének jelenségét kettejükről Rayleigh-Taylor instabilitásnak nevezte el a tudományos közösség. Kísérleti eredményekkel Lewis támasztotta alá az elméleti számításokat. Az egymással nem elegyedő folyadékpárok, úgy mint a víz-benzol, víz-glicerín, vagy a víz-széntetraklorid rendszer, sűrűségkülönbsége okán létrejövő konvekciós szerkezeteket írta le [10]. Kísérleteihez a Hele-Shaw [11] által tervezett, két egymáshoz közeli üveglapból álló reakcióedényt használt, melyet Hele-Shaw cellának neveznek és a határfelületek kétdimenziós megjelenítésére alkalmas.

A kémiai rendszerekben létrejövő szilikátszapadékok [12–15] és az egyszerű csapadékképződéssel járó reakciók során képződő Liesegang-szerkezetek [16–19] már évszázadokkal korábban ismertek voltak. A legtöbbet vizsgált reakciók egyike a térbeli szerkezeteket létrehozó Belouszov-Zsabotyinszkij reakció, mely során a malonsav bromát általi oxidációs reakciója játszódik le savas közegben [20]. Megzavarva a lejátszódó reakciót, spirálok és különböző formájú egyéb mintázatok létrejöttét tapasztalták [21–25]. Időben állandó térbeli mintázatok is létrejöhetnek a diffúzióállandók különbözőségének eredményeként, úgy mint a vonalas vagy hexagonális alakot öltő Turing-szerkezetek [26–28].

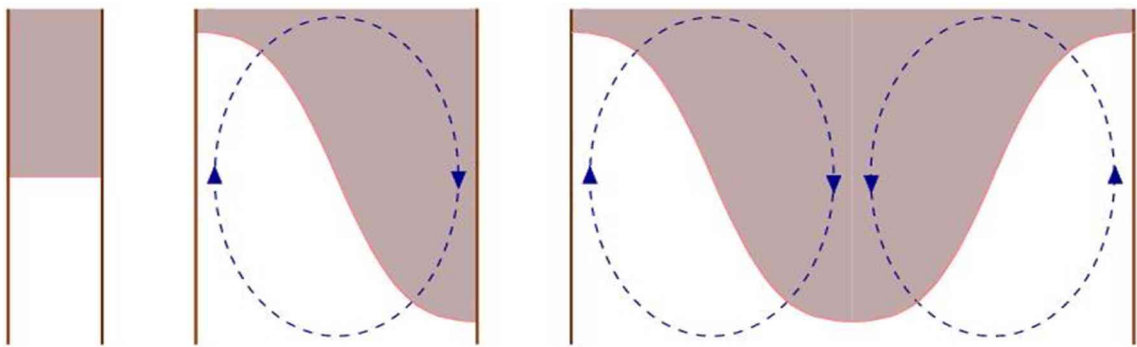
Az egyik legegyszerűbb térbeli mintázat a kémiai front, mely a reaktáns és a termékoldat közötti határfelületet jelenti és autokatalitikus reakciók homogén, nemkevert közegben transzportfolyamatok hatására jön létre [29–32]. Amennyiben a kémiai

frontot a reakció lejátszódása következtében termelődő autokatalizátor diffúziója hozza létre, úgy a határfelületet reakció-diffúzó frontnak nevezik [1].

A homogén reaktánsoldatban haladó síkfront általában megőrzi sík alakját. A kísérleti körülményektől függően azonban a síkfront a haladási irányára merőleges irányban elveszítheti stabilitását, melyet laterális instabilitásnak nevezünk. Amennyiben a transzportfolyamatok, gondolok itt elsősorban a diffúzióra, határozzák meg a frontviselkedést, a reaktánsok és a reakció során képződő autokatalizátor diffúziójának egymáshoz képesti különbsége a síkfront szimmetriájának csökkenését eredményezheti. Két feltételnek kell teljesülnie ezen diffúzív instabilitás létrejöttéhez: az autokatalizátor részrendjének a bruttó sebességi egyenletben egynél nagyobbnak kell lennie [33], és a reaktánsok fluxusának meg kell haladnia az autokatalizátor fluxusát [34, 35]. Az első ilyen cellás szerkezetet a jodát–arzenessav (IAA) rendszerben mutatták ki, ahol az autokatalizátorként működő jodidiont, fluxuscsökkentés céljából, béta-ciklodextrinnel kötötték meg [36]. Intenzívebb cellás szerkezetet kaptak a kis kloritfeleslegben lejátszódó klorit-tetrationát rendszerben, ahol az autokatalizátor hidrogéniont hidrogélhez kapcsolt karboxilátsoportokkal kötötték meg [37–39]. Mindkét esetben a kialakuló mintázat centiméteres nagyságrendbe esik, és több mint egy óra szükséges a cellás szerkezet létrejöttéhez. Az első kísérletek alátámasztották, hogy az autokatalizátor reverzibilis komplexképződése révén kialakuló diffúzióbéli különbségek mintázatot eredményeznek. Elméletileg levezették és számításokkal bemutatták, hogy az autokatalizátor irreverzibilis elvonása szintén a reakciófront stabilitásvesztését okozza [40], akárcsak állandó külső elektromos tér alkalmazása, mellyel befolyásolható a töltéssel rendelkező részecskék fluxusa [41, 42]. Az elektromos tér irányától függően cellás szerkezet jön létre, vagy a front megőrzi stabil, sík alakját [43, 44]. Míg adott irányú elektromos tér a reaktánsok és az autokatalizátor keveredésének mértékét növeli, addig az ellenkező irányú elektromos tér a fronton található kísérleti zaj eredetű egyenetlenségek csökkenését eredményezi, mely hatására a reakciófront kisimul. Ebben a rendszerben a hosszskála hasonló, mint amit a diffúzív instabilitás során tapasztaltak, míg az időskálát tekintve a mintázat jelentősen gyorsabban alakul ki.

Autokatalitikus reakciókban laterális instabilitás abban az esetben is megfigyelhető, ha nincs különbség a részecskék diffúzióállandója között, de az oldat sűrűsége változik a

reakció során. Ebben az esetben a mintázatképződést okozó közegmozgás fő hajtóereje a hidrodinamikában jól ismert felhajtóerő, melynek következtében fellépő oldatbéli instabilitást konvektív instabilitásnak nevezzük [1,45]. A múlt század végétől fellendült a tudományos érdeklődés a reakció-diffúzió frontot adó rendszerek iránt. Ennek köszönhetően több ilyen frontot adó reakcióról találhatunk információt a szakirodalomban. A reakciókat különböző átmérőjű kapillárisokban lejátszatva bemutatták, hogy a csövek irányának a függőlegestől való eltérése alapvetően befolyásolja a front terjedési sebességét [45–47], mellyel rávilágítottak a gravitációs erő frontviselkedésre gyakorolt hatására. A frontok alakjának a csőátmérőtől való függését vizsgálva azt tapasztalták, hogy töltet nélküli, nagyobb átmérőjű függőleges csövekben haladó frontok kezdeti sík geometriája megtörik [48, 49], szemben a vékony csövekben tapasztalt frontok stabil, sík alakjával. Modellszámításokkal a kutatások rámutattak a jelenség magyarázatára, amely szerint a front torzulása során kialakuló oldatbéli konvekciós gyűrűk térigénye határozza meg az egyes frontalakzatok geometriáját, a 2. ábra szerint. A legvékonyabb csőben nem fér el egy konvekciós gyűrű sem, ezért a front alakja sík marad annak ellenére, hogy a nagyobb sűrűségű oldat felül, míg a kisebb sűrűségű alul helyezkedik el. A vastagabb csövekben elegendő hely áll rendelkezésre egy, illetve két konvekciós gyűrű létrejöttéhez, melynek következtében a front keresztmetszeti képe aszimmetrikus, illetve szimmetrikus alakot vesz fel. A lefelé haladó frontok, ahol a nagyobb sűrűséggel rendelkező oldat alul helyezkedik el, mindvégig megőrzik sík alakjukat. Izoterm körü-



2. ábra. Különböző átmérőjű csövekben haladó frontok geometriája a csőátmérő növekedésével egyre torzultabb [48]. Az elméleti modell alapján elhelyezkedő konvekciós gyűrűket a nyílazott elipszisek szemléltetik. A sötét szín a nagyobb, míg a világos a kisebb sűrűségű oldatot jelenti.

mények között a reakció során fellépő kémiai összetételváltozás az oldat sűrűségének megváltozását idézi elő, mely a már ismertetett Rayleigh-Taylor instabilitást okozza. A reakciókat kísérő entalpiaváltozás a közeg hőmérsékletének változásán keresztül annak sűrűségét is módosítja, mely konvekciót idézhet elő. A hőhatás által előidézett közegmozgás fronttorzító hatása elősegíti a reaktáns- és a termékoldat intenzívebb keveredését, mely a frontsebességet megnövelni képes [50–54]. A lejátszódó reakciók entalpiaváltozása miatt számolni kell a hőmérsékletnek a sűrűségre gyakorolt hatásával. A hőmérsékletváltozás okozta sűrűségváltozás konvekciót előidéző hatását Bénard szemléltette azon kísérletében [55], ahol a fémlapra felvitt olajfilmet alulról melegítve hexagonális mintázatot kapott. Az egyes hatszögek közepén az olajréteg elvékonyodott, míg a széleknél az eredetinél vastagabbá vált. A jelenség magyarázata az olajréteg a fémlappal érintkező részén a hőhatás következtében való kitágulásában rejlik. A melegebb olajrészek a felszín felé igyekeznek, míg a hidrosztatika törvényei szerint a kevésbé meleg oldatszegmensek lefelé áramlanak. A hőhatás ilyen módon történő konvekciót előidéző tulajdonságát Bénard-instabilitásnak nevezték el.

Autokatalitikus rendszerekben a Rayleigh-Taylor instabilitás során létrejövő frontalakzatok numerikus szimulációja a kilencvenes években a Hele-Shaw edényben létrejövő mintázatok leírását is megcélozta. A modellek kidolgozásához összenyomhatatlan folyadékok lamináris áramlását leíró törvényeket alkalmaztak, ezek közül egyik a Darcy-törvény kiterjesztett formája [56]:

$$\nabla p = -\frac{\eta}{K}\mathbf{v} + \rho \mathbf{g}, \quad (1)$$

ahol p a nyomás, η a rendszer dinamikai viszkozitása, K a közeg permeabilitása, \mathbf{v} a sebességvektor, \mathbf{g} a nehézségi gyorsulás vektora, valamint ρ a folyadék sűrűsége. A másik pedig a Navier-Stokes egyenlet [57]:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \nu\nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{g}, \quad (2)$$

melyben ν a folyadék kinematikai viszkozitása.

A fenti egyenletek csak izoterm esetre érvényesek. A reakciók során tapasztalható termikus hatás figyelembevétele hosszú gépi időt igényelt volna, ezért a modellek csak

kis hőváltozással járó rendszerekre alkalmazhatók, ahol a reakcióedény jelentős hőelnyeléssel bír. Ettől eltérő esetekben a hőhatás már nem hanyagolható el és egyenletekbe foglalása szükséges.

A Hele-Shaw edényben két nemelegyedő folyadék közötti instabil határfelületen létrejövő l hosszúságú perturbáció ω növekedési együtthatójának számítására Saffman és Taylor az 1950-es években a következő modellt [58] dolgozta ki, ahol a folyadékok mozgásának leírásához a Darcy-törvény használták fel:

$$\frac{12}{a^2}\omega(\eta_1 + \eta_2) = \frac{2\pi}{l} \left\{ \frac{12u_z}{a^2}(\eta_1 - \eta_2) + g(\rho_1 - \rho_2) \right\} - \frac{8\pi^3 \Sigma}{l^3}. \quad (3)$$

A jelöléseket tekintve a a Hele-Shaw edény résvastagsága, u_z a lefelé haladó folyadék sebességkomponense, g a gravitációs gyorsulás, η_1 és η_2 a két folyadék dinamikai viszkozitása, valamint Σ a két folyadék határfelületén fellépő felületi feszültség.

A modellt felhasználva Ronney és munkatársai a biszulfít-jodát rendszerben fellépő konvektív instabilitás jelenségét vizsgálták mind kísérleti mind elméleti úton [59], mely során a reaktáns- és a termékoldatot egymással nemelegyedőnek tekintették. Később, módosítva módszereiket, a perturbációk növekedési ütemének a $k = 2\pi / l$ hullámszám függvényében történő elméleti meghatározása során figyelembe vették a reakciófrontmenti diffúzió révén történő elegyedést az egyenlet felületi feszültséget tartalmazó tagjának $k^2 D$ -re való cserélésével, ahol D a reaktánsok azonosnak vett diffúziós állandója, u helyébe pedig a reakció-diffúzió front sebességének v értékét helyettesítették. Az így kapott egyenlet:

$$\omega = \left[\frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} v + \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\eta_1 + \eta_2} \right) \frac{ga^2}{12} \right] k - k^2 D. \quad (4)$$

Edwards és munkatársai rámutattak az imént bemutatott modell egyik hiányosságára, miszerint a Darcy-törvény Hele-Shaw cellára vonatkozó felhasználása, csak kis résvastagság esetén érvényes [60]. Huanggal együttműködve, a reaktív rendszerekben fellépő Rayleigh-Taylor instabilitás következtében kialakuló folyadékáramlás elméleti leírásához a Navier-Stokes-törvényt használták, ahol a kémiai átalakulást vékonyfront közelítésen keresztül vették figyelembe [61,62]. Modelljük szerint egy állandó sebességgel haladó instabil reakciófronton létrejövő q hullámhosszú perturbáció ω növekedésé-

nek mértéke a következő dimenziómentes összefüggéssel adható meg:

$$\frac{\delta \rho g a^3}{\nu D_C} q [2q + (q_+ - q_-)] - 2 \left(q^2 + \frac{\omega \nu}{D_C} \right) (q_+ - q_-) [2q^2 + 12 + \omega + q(q_+ - q_-)] = 0 \quad (5)$$

ahol:

$$q_{\pm} = -\frac{3V_0}{5} \pm \sqrt{q^2 + 12 + \omega + \frac{9V_0^2}{25}}, \quad (6)$$

$\delta \rho = (\rho_t - \rho_r)/\rho_r$, ahol ρ_t és ρ_r a termék és a reaktánsanyag sűrűsége, $V_0 = c_0 a/\nu$, D_C pedig az autokatalizátor diffúziós együtthatója.

A jódát–arzenessav rendszerben keletkező konvektív mintázat mennyiségi jellemzésére használt diszperziós¹ összefüggést Böckmann és Müller határozta meg először 2000-ben [63], ahol Fourier-transzformációval szabályos hullámokra bontotta a perturbációk alakját, majd meghatározták az azonos hullámhosszúsággal rendelkező komponensek amplitúdója időbeli változásának logaritmusára illesztett egyenesek meredekségét, melyeket a hozzájuk tartozó hullámszámok függvényében ábrázolva diszperziós görbét kaptak. Az oldatsűrűség csökken a reakció során, melynek következtében a lefelé irányban haladó frontok megőrzik sík alakjukat, míg a felfelé haladók hidrodinamikai instabilitásuk következtében 3 mm-es átlagos hullámhosszal rendelkező cellás szerkezetet hoznak létre. Yang és munkatársai [64] megfogalmazzák a reakciófront stabilitása mértékének a paramétereit, melyeket a kémiai és a hidrodinamikai időskálák hányadosa, az úgynevezett Damköhler-szám egyesít. A Hele-Shaw edényben haladó frontokra definiált Damköhler-szám a következő alakban írható fel:

$$Da = \frac{144 D \nu^2 k'}{(\Delta \rho g \cos \theta a^2)^2} \quad (7)$$

ahol D a reaktáns diffúzióállandóját, k' egy pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót, $\Delta \rho = (\rho_t - \rho_r)/\rho_0$ a relatív sűrűségváltozást, ρ_t , ρ_r , és ρ_0 a termék-, a reaktánsanyag és a víz sűrűségét jelöli. Az edény geometriai elrendezését a θ szög írja le, ahol θ a függőlegestől való eltérést jelenti, a pedig az edény résvastagságát. A rendszer in-

¹A hidrodinamikában használt diszperziós kapcsolat az optikából származik, ahol a hullámmal elvészíti struktúráját, amennyiben komponenseinek különböző az adott közegre vonatkozó terjedési sebessége. Folyadékok határfelületén létrejövő perturbációk hullámkomponenseinek eltérő növekedési üteme miatt diszperziós kapcsolat áll fenn a perturbáció hullámszáma és a különböző hullámhosszúsággal rendelkező hullámkomponensek növekedési mértéke között.

stabilitásának mértéke a ható gravitációs erő és a folyadék viszkozitásából származó konvekcióval szembeni ellenállásának hányadosával, a Rayleigh-számmal [65] is kifejezhető:

$$Ra = \frac{ga^2\Delta\rho}{12\eta u} \quad (8)$$

ahol u a reakció-diffúzió front sebessége. A csökkenő Damköhler-szám megnöveli a konvektív instabilitás tartományát, s így a megfigyelhető mintázat gyorsabb időskálán alakul ki, miközben a jellemző átlagos hullámhossz csökken a felfelé irányban haladó frontok esetében a jodát–arzenessav (IAA) rendszerben [66]. A Damköhler- és a Rayleigh-szám közötti kapcsolatot a mintázat hosszútávú viselkedésének leírása [67] során használt összefüggés fejezi ki:

$$\frac{W}{Ra} \sim \frac{1}{\sqrt{Da}}, \quad (9)$$

ahol W a dimenziómentes keveredési hossz.

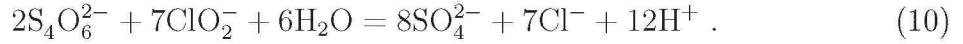
Függőleges térállású vékony oldatrétegben a 3. ábrán vázolt, vízszintes irányban haladó frontok szintén stabilitásvesztésen mehetnek keresztül, amennyiben a reakció során az oldatsűrűség megváltozik [49, 68–70]. A reakcióedény magasságának növekedésével nő a reakciófrontra definiált keveredési hossz értéke.



3. ábra. A függőleges oldatrétegben oldalirányban haladó reakciófront vázlatos rajza, ahol R a reaktáns-, és T a termékoldatot jelöli.

A klorit–tetracionát (CT) reakcióban tapasztalt mintázatképződés kezdeti és hosszútávú mennyiségi jellemzését mind elméleti [64], mind gyakorlati [71] oldalról megadták. A $\Delta_r H = -3960 \pm 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ reakcióentalpiával rendelkező, erősen exoterm, hidro-

génionra nézve autokatalitikus reakció az alábbi egyenlet [72] szerint játszódik le:



A reakció lejátszódásához kis kloritfelesleg szükséges, melyre magyarázatot, a reakció mechanizmusának felderítésével, Peintler és munkatársai adtak [73]. A reakció sebességi egyenletét egy lassú és egy gyors lépést leíró tagra osztották:

$$r = (k_1[\text{H}^+]^2 + k_6[\text{H}^+]^3)[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{ClO}_2^-], \quad (11)$$

ahol a sebességi állandók: $k_1 = 1,6 \cdot 10^5 \text{ dm}^9/\text{mol}^3/\text{s}$ és $k_6 = 3,6 \cdot 10^7 \text{ dm}^{12}/\text{mol}^4/\text{s}$. A reakció során az izoterm sűrűség nő, ellentétben az IAA rendszerben tapasztalt sűrűségváltozással, ahol a reaktánsoldat a nehezebb. A CT rendszerben a lefelé irányban haladó frontok hidrodinamikailag instabilak, míg vékony oldatrétegben, felfelé irányban haladó frontok megőrzik kezdeti sík geometriájukat. A különböző fizikai paraméterek, úgy mint a reakcióedény térbeli helyzete [71], az edény résvastagsága [74], vagy a reakció során fellépő oldatsűrűségváltozás mintázatképződésre gyakorolt hatását [75] a CT reakcióra vonatkozólag, kísérleti eredményekkel alátámasztva mennyiségileg leírták.

Horváth és munkatársai meghatározták a gravitációs tér orientációja, és a cellavastagság mintázat képződésre gyakorolt hatását [71, 76]. A reaktánsok kiindulási koncentrációja alapvetően befolyásolja a reakció során jelentkező sűrűségváltozást, melynek következtében a kiindulási koncentrációk módosításával a Damköhler-szám változásán keresztül a cellás mintázat változását tapasztalták. A viszkozitás az egyszerűen változtatható fizikai paraméterek közé tartozik, amely a mintázat alakulását befolyásolhatja. A Stokes-Einstein-egyenlet szerint a diffúzióállandó és az oldat dinamikai viszkozitása között fordított arányosság áll fenn, azaz

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} , \quad (12)$$

ahol r a gömb alakú részecske hidrodinamikai sugara. A diffúzióállandó változása azonban nemcsak a stabilitásvesztésre van hatással, hanem a konvekciómentes reakció-diffúzió frontok terjedési sebességét is befolyásolja a Luther-egyenlethez hasonlóan,

mely szerint egyszerű reakció-diffúzió frontok sebessége a következőképpen függ a diffúzióállandótól [77]:

$$v = C\sqrt{Dk'}. \quad (13)$$

A reaktánsoldathoz adott különböző polimermolekulák mintázatképződésre gyakorolt változatos hatása széles variációs lehetőségeket rejt a frontviselkedés kutatásában, elég csak az előzőekben felsoroltakra gondolnunk, mint például a diffúzív instabilitás kiváltásához használt karboxilátcsoport tartalmú lineáris, illetve térhálós polimerek, vagy az oldatviszkózitás beállítását célzó egyéb lineáris polimerek. Az N-izopropilakrilamidot és akrilsavat tartalmazó kopolimer gélben megfigyelt reakciófronton néhány milliméter amplitúdóval jelentkező deformációk a lejátszódó reakció során jelentkező pH-változás hatására jönnek létre [78]. A ferrocianid-jodát-szulfít reakció [79, 80] önszerveződő mintázatairól és labirintusairól Szalai és De Kepper [81] számol be, ahol ezek a térbeli formák szintén ionos polimer hatására jönnek létre, ahol a szabad hidrogéniont poliakriláthoz kötve immobilizálják. Az ionos polimerek fontos szerepet játszanak a reakció-diffúzió rendszerek mintázatainak kialakulásában és vélhetően hatással vannak a konvektív instabilitás mennyiségi tulajdonságaira is.

A CT reakcióban kialakult frontok viselkedését az oldatban jelenlévő polimermolekulák jelentősen befolyásolhatják a polimer anyagi minőségétől, illetve a mennyiségétől függően. Nemionos polimeroldatban haladó reakciófrontok leírásával disszertációm első felében foglalkozom, ahol először az oldatviszkózitás hatását, majd a frontokon kialakuló mintázatok mennyiségi jellemzését mutatom be. Ezt követően a polielektrolitot tartalmazó, pH-változással járó autokatalitikus reakció során fellépő oldatviszkózitásváltozás konvektív mintázatképződésre gyakorolt hatásának vizsgálatát tűztük ki célul.

De Wit, Merkin és munkatársai elméleti munkájukban bemutatták, hogy a diffúzív és konvektív instabilitás kölcsönhatása az eddigiektől eltérő, új típusú mintázatot eredményez [82–84]. A reaktáns- és a termékreszecskek diffúzióállandója közötti különbség frontinstabilitást kölcsönöz az egyébként hidrodinamikailag stabil rendszernek. Ezen kívül a reaktáns- és a termékoldat közötti sűrűségkülönbség, illetve a front haladási iránya alapvetően befolyásolja mintázatképződés minőségi és mennyiségi tulajdonságait, mely számos vizsgálati lehetőséget rejt magában. Csoportunk hosszútávú tervei között

szerepel a kétféle instabilitás egymásra hatása során a CT reakcióban létrejövő mintázat gyakorlati igazolásához szükséges kísérleti körülmények kidolgozása. Az autokatalizátor reverzibilis megkötésére alkalmas karboxilátcsoportok lineáris polimermolekulához kapcsolva biztosítják a megfelelő hidrogénion-fluxus-csökkenést amellet, hogy az oldat viszkozitása nem, vagy csak elhanyagolható mértékben változik. Hidrogélmátrixban lévő polimerláncok közötti keresztkötések meggátolják az oldatbéli közegmozgást, el-lentétben a lineáris makromolekulákat tartalmazó oldatokkal, ahol a konvekció nem ütközik ilyenféle akadályokba. Első lépésként meghatároztuk a vízszintes irányban haladó frontok esetén a diffúzív mintázatképződéshez szükséges kísérleti körülménye- ket, elhanyagolható mértékű konvekció mellett. A diffúzióvezérelt mintázatképződéshez szükséges autokatalizátor megkötésnél kisebb megkötési értéknél nem várt mintázat- képződést tapasztaltunk, melyet vélhetően a vékony vízszintes oldatrétegben fellépő közegmozgás vált ki, majd igazoljuk, hogy az új típusú mintázat kialakulását a reak- tánsok és az autokatalizátor diffúzióállandója közötti különbség okozza.

3. Kísérleti rész

3.1. A reaktánsanyag összetétele

A konvektív instabilitás jelenségét a hidrogénionra nézve autokatalitikus klorit-tetratiónát rendszeren vizsgáltuk. A reaktánsoldatok összeállításához a következő analitikai tisztaságú anyagok ioncserélt vizes oldatát használtam: kálium-tetratiónátot (SPEKTRUM-3D), átkristályosítással tisztított nátrium-kloritot (ALDRICH), nátrium-hidroxidot (SPEKTRUM-3D) a reakció spontán beindulásának elkerülése érdekében és kongóvörös, illetve brómfenolkék indikátort a reaktáns- és a termékoldat színének elkülönítéséhez. A reaktánsoldatban a kongóvörös indikátor vörös színű, a termékoldatban pedig sötétkék. A reakcióról készült jó minőségű kameraképek ellenére a kongóvörös indikátor használatáról, annak jelentős egészségkárosító hatása miatt, áttértünk a brómfenolkékre, mely lúgos közegben ibolya színű, savasban pedig sárga. Kísérletekkel igazoltuk, hogy az indikátor cseréje nem okoz mérhető változást a reakciófront viselkedésében. Az oldatviszkózitás módosításához poliakrilamidot (Paa), valamint akrilamidot és nátrium-metakrilátot 3:1 molarányban tartalmazó kopolimert adtunk a reaktánsoldathoz. Az autokatalizátor megkötését nátrium-poliakrilát (Na-Pa) hozzáadásával végeztük, melyet poliakrilsav (ALDRICH, $\overline{M}_w = 10^5$ g / mol) és ekvivalens mennyiségű nátrium-hidroxid elegyítésével nyertünk. Három naponta friss oldatokat készítettünk a tárolás során esetlegesen fellépő hidrolízis okozta kísérleti hibák elkerülése érdekében. Kísérleteink során az 1. táblázatban feltüntetett koncentrációtartományokban alkalmaztuk az egyes komponenseket.

1. táblázat. A reaktánsanyag összetétele

$[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]/\text{mM}$	5,0
$[\text{NaClO}_2]/\text{mM}$	20,0
$[\text{NaOH}]/\text{mM}$	1,0
$[\text{Kongóvörös}]/\text{mM}$	0,574
$[\text{Brómfenolkék}]/\text{mM}$	0,16
$[\text{Poliakrilamid}]/\text{mg cm}^{-3}$	0 – 13,6
$[\text{Na-Pa}]/\text{mM}$	0 – 37,5
$[\text{PA-metakrilát (3:1)}]/\text{mg cm}^{-3}$	0 – 7,2

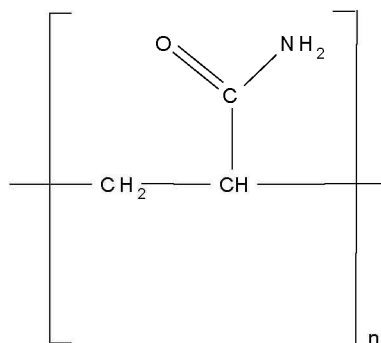
3.1.1. A nátrium-klorit tisztítása

A kereskedelmi forgalomban lévő, körülbelül 20 m/m % karbonát- és kloridszennyezést tartalmazó nátrium-kloritból kémiai lecsapással és átkristályosítással 95-97 m/m %-os tisztaságú terméket nyertünk. A műveletek során telített nátrium-klorit oldatot készítettünk, melyből a karbonátszennyezést telített bárium-klorid-oldat hozzáadásával bárium-karbonát formájában leválasztottuk. A keletkezett csapadék centrifugálással történő leüleptítése után a báriumfelesleget kevés nátrium-szulfát oldattal vittem csapadékképződési reakcióba. A keletkezett bárium-szulfátot szintén centrifugálással választottuk el a folyadékfázistól. Az ily módon előtisztított nátrium-klorit-oldatot, saját térfogatához képest négyszeres mennyiségű, jég nátrium-nitrát hűtőeleggyel $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtött, abszolút etanolba csepegtettük, melynek hatására a nátrium-klorit kristályos formában kivált. Ezt követően a rendszert leszűrtük, a szilárd anyagot vákuum ekszikatorban nátrium-hidroxid szárítószer felett két héten át szárítottuk. A kapott termék tisztaságát jodometriás titrálással határoztuk meg.

3.1.2. Az alkalmazott polimerek

Azon reakciók esetében amikor a reaktánsoldat viszkozitását a megszokottnál nagyobb értékre állítottuk be, és az közel állandó maradt a reakció során, a 4. ábrán bemutatott poliakrilamid oldatát adagoltuk a rendszerhez, melyet gyökös polimerizációval akrilamid monomerekből állítottunk elő.

A polimerizációhoz 6 g akrilamidot (SPEKTRUM-3D) oldottunk fel 41,1 ml vízben, melyhez kevertetés közben 0,9 ml 30 v/v %-os trietanolamin oldatot öntöttünk, majd az



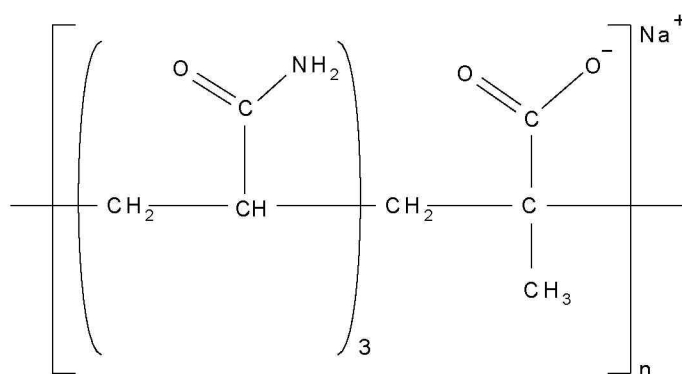
4. ábra. A poliakrilamid molekula szerkezeti képlete.

oldatot tartalmazó Erlenmeyer-lombikot jeges-vizes fürdőbe állítottuk a polimerizáció spontán beindulásának elkerülése érdekében és szívóharang alatt vízsugárszivattyúval 30 percen át szívattuk, így távolítva el az oldott gázok nagyrészét, melyek zavarhatják a polimerizációt. A hűtött reakcióelegy redukált nyomáson való kezelése után, 3 ml 0,11 M koncentrációjú kálium-peroxo-diszulfát-oldatot egyrészletben hozzáadva iniciáltuk a reakciót. Újabb 30 perc elteltével vizet rétegeztünk a keletkezett gél tetejére, így mosva ki az esetlegesen el nem reagált monomer molekulákat, melyek zavarhatják a frontreakciót. A mosási eljárást két napon át 6 alkalommal végeztük, majd a gél intenzív kevertetés mellett hígítottam oly mértékben, hogy homogenizálás után pipettával könnyen kezelhető legyen. A hozzáadott iniciátor mennyiségével szabályozható a képződő polimermolekulák láncossza, mely alapvetően befolyásolja az anyag oldatának a viszkozitását. Jelen szintézis során a számolt átlagos polimerizációfok $\bar{\alpha} = 255$, melyet átszámítva átlagos molekulatömegre $\bar{M} = 18 \cdot 10^3 \text{ g / mol}$ körüli értéket kapunk. A polimer előállítása során nyert poliakrilamid-oldatok mindig más és más koncentrációjúak a monomerektől való tisztítás technológiája miatt, ahol a polimerre nézve ismeretlen mennyiségű anyagvesztés lépett fel, s ezen keresztül a kapott szintézis termék viszkozitása is változott az egyes előállítások során. A polimeroldatok szárazanyag-tartalmát 60 °C-on tömegállandóságig történő szárítással határoztuk meg. A tömény polimer termékoldatokból azonos viszkozitású törzsoldatokat készítettünk, melyeket a reaktánsoldathoz térfogatos beméréssel adagoltunk. Az azonos viszkozitású törzsoldatok összeállításához olyan próbaoldatokat készítettünk, melyek Ostwald-féle viszkoziméterben mért átfolyási ideje megközelítette a kívánt, adott hőmérsékletre vonatkozó átfolyási időt. A mért időket ábrázoltuk a bemért polimer térfogatának függvényében és interpolációval meghatároztuk azt a bemérendő polimer térfogatot, mely a törzsoldat kívánt viszkozitását szolgáltatta. A polimer vizes oldatában a molekulák lassú, nem kívánatos hidrolízise játszódik le, mely hatására a szóbanforgó oldat viszkozitása megváltozik. Ennek elkerülése érdekében kéthetente készített friss anyagokkal dolgoztunk.

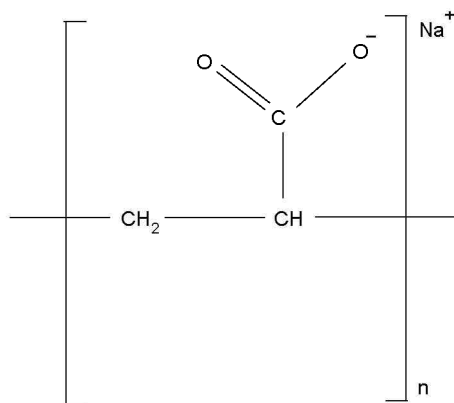
Más esetekben, amikor a reaktánsoldat kezdeti nagy viszkozitása után a reakció során lecsökkent viszkozitásérték volt kívánatos a termékoldatban, olyan kopolimert használtunk, amely 3:1 arányban tartalmazott akrilamid és nátrium-metakrilát mono-

mereket az 5. ábrán bemutatott módon. Ezen anyag előállítását hasonlóan végeztük mint a poliakrilamidét, azzal a különbséggel, hogy az akrilamid mennyiségének negyed részét metakrilsavval helyettesítettük és az előállított, karboxilcsoportokat tartalmazó polimer oldathoz ekvivalens mennyiségű, nátrium-hidroxidot adtunk sóképzés céljából.

Amennyiben a reakció során keletkező autokatalizátor reverzibilis megkötése vált szükségessé a frontviselkedés tanulmányozása során, megfelelő mennyiségű, a 6. ábrán bemutatott poliakrilsav (ALDRICH) nátrium sóját adtuk a reaktánsoldathoz.



5. ábra. Az akrilamid és a nátrium-metakrilát monomereket 3:1 arányban tartalmazó kopolimer molekula szerkezeti képlete.



6. ábra. A nátrium-poliakrilát molekula szerkezeti képlete.

3.2. Kísérleti berendezések

3.2.1. Sűrűségmérés

A reakció során fellépő összetételváltozás okozta izoterm sűrűségváltozást a reaktáns és a termékoldat sűrűségéből számoltuk, melyek méréséhez AP Paar DMA 58 típusú digitális sűrűségmérő készüléket használtunk. A műszer mérési pontossága 10^{-5} g / cm³, mely elegendőnek bizonyult a 10^{-4} g / cm³ nagyságrendű, 25 °C-on történő sűrűségértékek méréséhez. A mérések során a készüléket buborékmentesen feltöltöttük az előkészített reaktánsoldat egy részével és a termikus egyensúly beállta után leolvastuk a kijelzett sűrűségértéket. A maradék oldatból a reakció lejárata után kapott termékoldatot is a készülék mérőkapillárisába töltöttük és a kijelzett sűrűségértéket a műszer mérési műveletének befejeztével leolvastuk. Ily módon végezve a méréseket, nem szükséges a műszer vízzel való tisztítása és szárítása az összetartozó reaktáns-termék oldatpárok mérése között, mivel a reaktánsoldat után a hozzá tartozó termékoldatot mértük, mellyel átöblítettük a készüléket, s így a termékoldat hatására a reaktánsoldat maradéka is termékoldattá alakult. A fent említett oldatpárok mérése között viszont nem kerülhető el a műszer desztillált vízzel való alapos átmosása és levegő befúvatással történő teljes kiszárítása.

3.2.2. Hőmérsékletmérés

A reakciót kísérő hőhatás kísérleti nyomonkövetését NiCr-Ni termoelemmel végeztük. A termoelemet a reakcióedénybe helyeztük és a reakciót elindítottuk. A haladó reakciófront által termelt hő elérve a termoelemet, a rákapcsolt vezető drótpárban elektromos jelet indukált, melyet (AT-1) digitalizáló készülékhez csatlakoztatva bináris jellé alakítottuk és a feszültség-idő adatpárokat számítógéppel 2 másodpercenként rögzítettük. A műszer érzékenységét kalibrálással határoztuk meg, mely során a termoelem egyik végét ismert, állandó hőmérsékletű vízbe merítettük, míg a másik végét higanyos hőmérővel együtt, körülbelül 30 fokos, hűlő vízbe helyeztük és regisztráltuk a hőmérőről leolvasott hőmérséklet értékeket a mért feszültség függvényében. A kapott pontsorra illesztett egyenes meredeksége 24,48 K/mV-nak adódott.

3.2.3. Viskozitásmérés

A kísérletek során alkalmazott oldatok dinamikai viszkozitását Ostwald-féle viszkoziméterrel határoztuk meg. Az oldatok átfolyási idejéből a 14. egyenlet szerint számoltam a dolgozatban közölt, tiszta vízre vonatkoztatott relatív viszkozitásértékeket.

$$\eta_2 = \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{t_2}{t_1} \eta_1, \quad (14)$$

ahol ρ a folyadék sűrűsége, η a viszkozitása, t pedig a viszkoziméteren való átfolyási ideje. A mérési hőmérsékleten a desztillált víz viszkozitásértéke, irodalmi adatok alapján 1,002 cP. A viszkoziméter tisztítását csapvízzel, majd ioncserélt vízzel végeztem. Száradását pedig acetonnal való átmosással és száraz nitrogén gáz bevezetésével segítetttem elő.

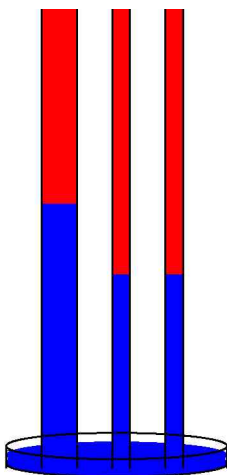
3.3. Kísérleti elrendezés

3.3.1. A reakció-diffúzió front sebességének meghatározása

A reakció-diffúzió front sebességét függőleges irányú, 0,5; 1,0 és 2,0 mm belső átmérőjű üvegcsövekben vizsgáltuk a 7. ábrán látható elrendezésben. Kellően vékony csövek használatával kiküszöböltük a közegáramlást, s így a diffúzió révén kialakuló front sebességét nem befolyásolta a reaktáns- és a termékoldat sűrűségkülönbségéből adódó konvekció. A csöveket légmentesen megtöltöttük reaktánsoldattal és a reakciót 0,1 mol / dm³ koncentrációjú kénsavoldattal a cső alján beindítottuk. A lentől felfelé haladó reakciófront terjedését kamerával követtük és a front helyének időbeli változását, azaz a front terjedési sebességét, számítógépes képfeldolgozó rendszer segítségével határoztuk meg.

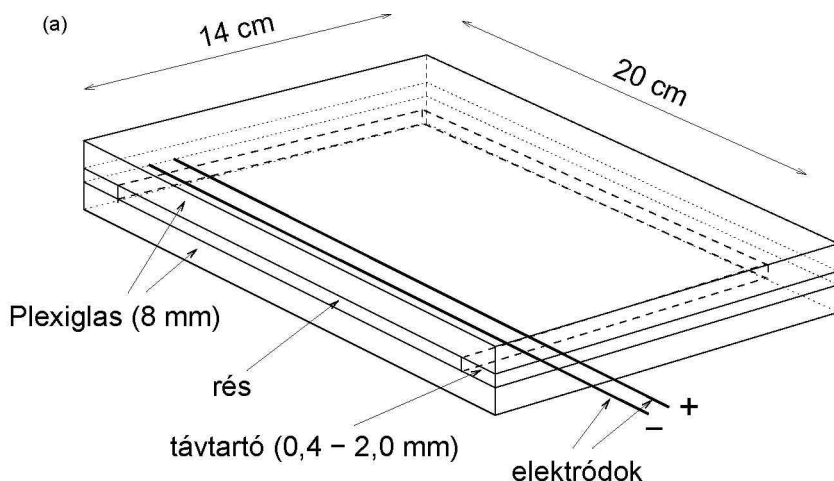
3.3.2. A lineáris tartomány vizsgálata

A mintázatképződés kezdeti szakaszában a különböző hullámhosszú módusok egymástól függetlenül, időben exponenciálisan növekvő, illetve csökkenő mértékben járulnak hozzá az adott reaktánsösszetételre és a reakcióedény méreteire jellemző cellás szerkezet kialakításához. A reakció ezen kezdeti szakaszát nevezzük lineáris tartománynak,



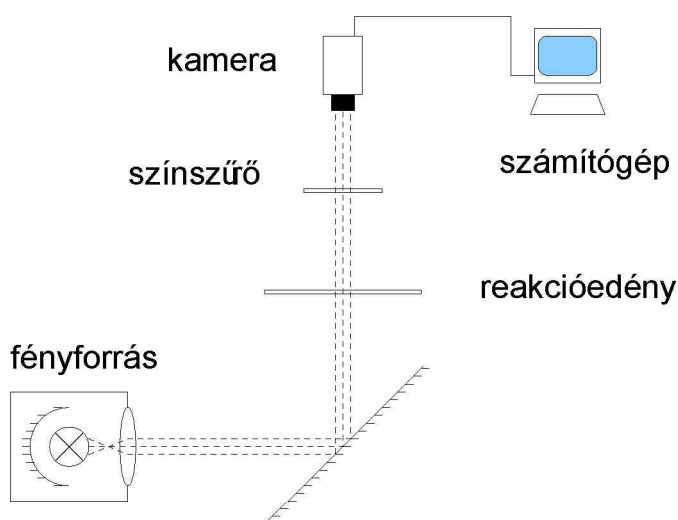
7. ábra. A reakció-diffúzió frontsebesség meghatározásához használt kísérleti elrendezés.

melyet mennyiségileg diszperziós görbével írunk le. A reakció ezen kezdeti szakaszának kétdimenzióban történő vizsgálatát az úgynevezett Hele-Shaw reakcióedényben végeztük, mely egymáshoz közeli két plexilapból és a közöttük lévő vékony távtartóból áll a 8. ábrán szemléltetett módon. Az illesztések mentén vazelint fecskendeztem a lapok közé, majd csavarokkal rögzítettem azokat egymáshoz, így biztosítva az edény résmentességét. A reakcióedénybe szerelt, két egymással párhuzamos, 0,25 mm átmérőjű, elektródként szolgáló Pt drótra kapcsolt, a reaktánsoldat összetételétől függően 3–60 s ideig tartó egyenfeszültség hatására az anódon annyi, a reakcióban autokatalizátorként



8. ábra. Vízszintes térállású Hele-Shaw reakcióedény sematikus rajza.

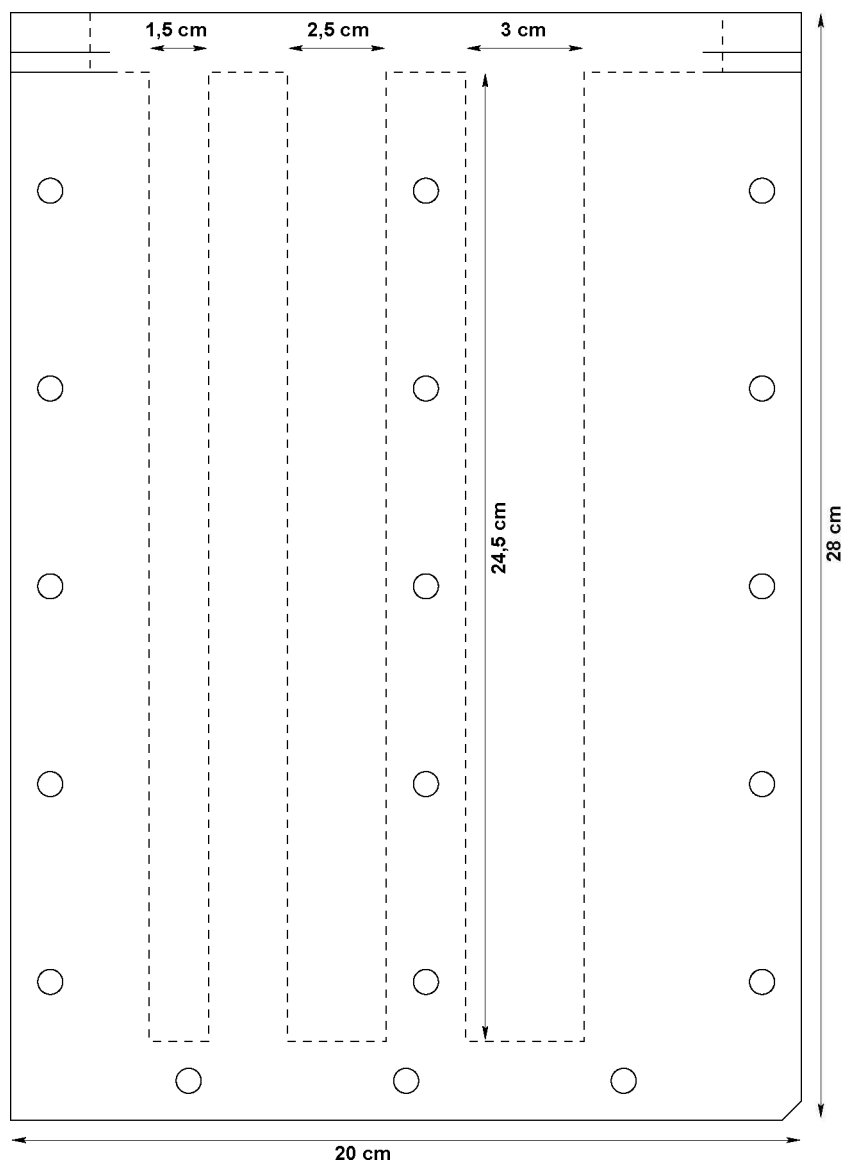
szereplő H^+ -iont termeltünk, amennyi elegendőnek bizonyult a frontreakció beindításához. A reakcióedényt különböző térbeli helyzetekbe állítottuk, annak megfelelően, hogy vízszintesen felfelé, illetve lefelé irányban haladó frontok viselkedését kívántuk tanulmányozni. A kísérlet megkezdéséhez a Hele-Shaw edényt reaktánsoldattal buborékmentesen feltöltöttük, majd a leírt módon elektrolizáltuk az oldatot. A megvilágításhoz halogénizzó szórt fényét használtuk, melyet megfelelően távol helyeztünk a reakcióedénytől, elkerülvén a lámpa által termelt hő okozta reakcióedény-melegedést. A brómfenolkék indikátor használata esetén az optikai padra szerelt Hele-Shaw edény és a kamera közé 590 ± 10 nm transzmittancia-tartománnyal rendelkező színszűrőt helyeztünk, növelve ezzel a kamera által érzékelt reaktáns- és termékoldat közötti színátmenet mértékét. A kameraképeket számítógépes képfeldolgozó rendszerrel rögzítettük a reaktánskegy összetételétől függően 1–30 s időközönként a 9. ábra szerinti elrendezésben.



9. ábra. A reakció kamerával történő nyomonkövetéséhez használt kísérleti elrendezés vázlatos rajza.

3.3.3. A nemlineáris tartomány vizsgálata

A nemlineáris tartományban a frontalakzat változásának vizsgálatát olyan Hele-Shaw edényben végeztük, mely alkalmas arra, hogy a front futását hosszabb távon is figyelemmel kísérhessük. A front által megtett 15 cm hosszúságú útszakasz elegendőnek bizonyult a mintázat jellegének időbeni állandósulásához. A jelenség részletesebb tanul-



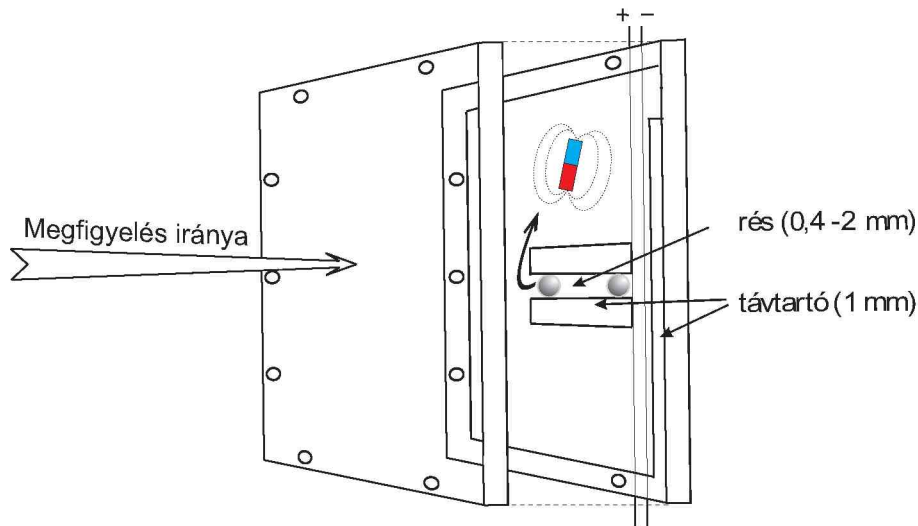
10. ábra. A cellaszélesség hatásának vizsgálatához készített Hele-Shaw cella előlnézeti képe.

mányozása céljából a Hele-Shaw edény szélességét 1-től 4 cm-ig terjedő tartományban változtattuk a 10. ábra szerint.

3.3.4. A frontalak oldalirányú vizsgálata

Vízszintes irányban haladó, lassú reakciófrontok viselkedése a front keresztmetszeti képének vizsgálatát tette szükségessé, mely során a fent leírt Hele-Shaw edényt módosítottuk az oldalirányú megfigyelésekhez. A kísérletek során a képzett reakciótér magassága 0,4 mm-től 2 mm-ig terjedt annak megfelelően, hogy milyen vastagságú,

vízszintes irányú oldatrétegben haladó reakciófront oldalirányú képét kívántuk megfigyelni. Ennek kivitelezéséhez a Hele-Shaw edénybe, az alkalmazott távtartóval megegyező vastagságú, további 2 kisebb, téglalap alakú távtartót helyeztünk úgy, hogy a rövidebb oldalai a reakcióedény anódjával párhuzamosan illeszkedjenek és a 2 távtartó közötti távolság a kísérleteknek megfelelően 0,4 és 2,0 mm között legyen (ld. 11. ábra). Az összeszerelés során a két távtartót vazelinnel a reakcióedény belső falához ragasztottuk és az egymáshoz viszonyított pontos helyzetüket a közéjük helyezett, megfelelő átmérőjű acélgolyókkal állítottuk be, melyeket utólag mágnessel távolítottunk el a távtartók közül. A golyók kontakt eszközzel történő kiemelése a távtartók nemkívánt elmozdulását okozta, mely mágnes alkalmazásával elhanyagolható mértékűre csökkenthető. A távtartók közötti rés pontos beállítása után a reakcióedényt a hagyományos módon összeszereltük és olyan térbeli helyzetbe állítottuk, hogy a képzett reakciótér vízszintes helyzetbe kerüljön és vízszintes irányból megfigyelhető legyen. Az egyes kísérletek befejezése után a cellát szétszereltük és mosogatószerrel, majd izopropanollal távolítottuk el az esetleges szennyeződések, melyek a további kísérletekben a reakció lejátszódását zavarhatták.

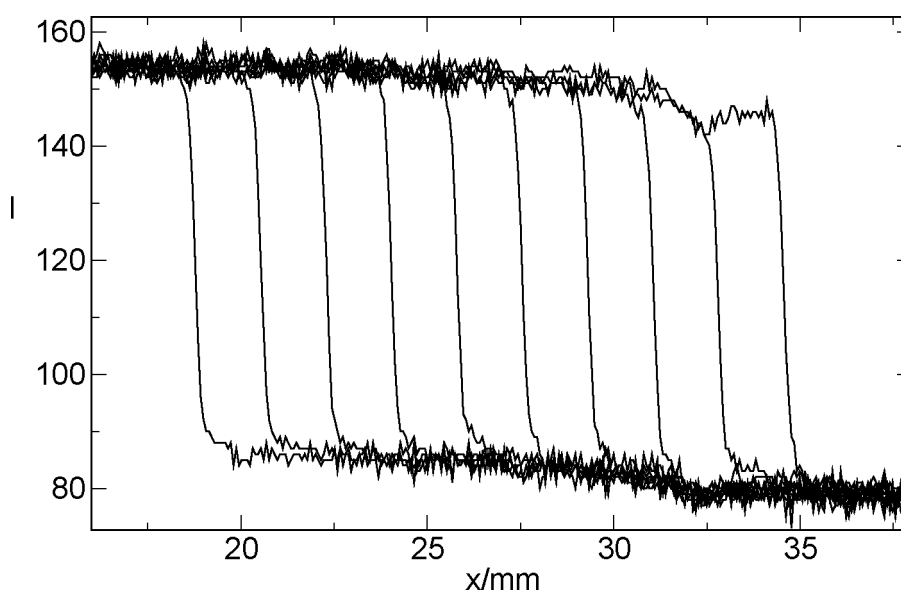


11. ábra. A frontalak oldalirányú vizsgálatához használt reakcióedény.

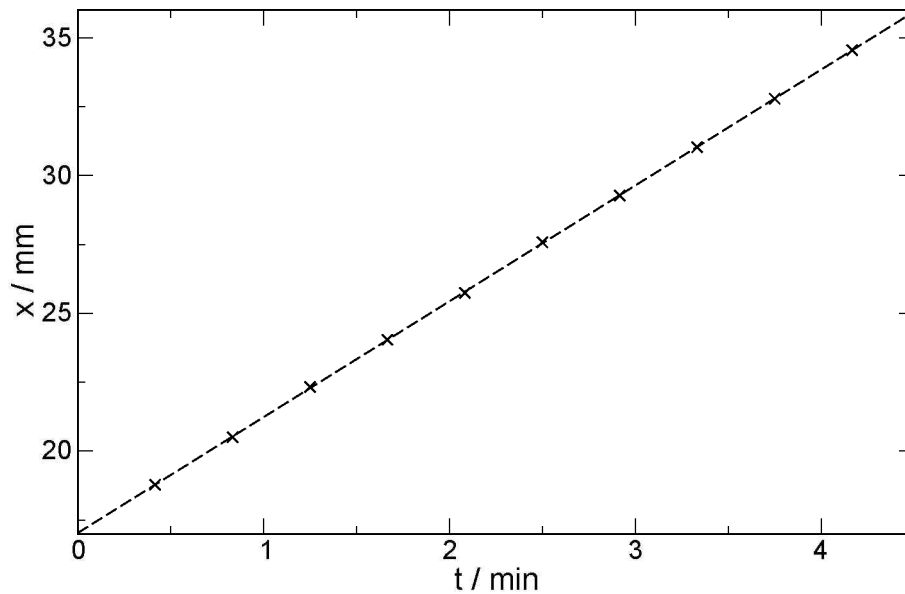
4. Kiértékelési módszerek

4.1. A frontsebesség meghatározása

A sebesség meghatározásához a korábban leírt üvegcsöveket használtuk, minden cső esetében képfeldolgozó rendszerhez csatlakoztatott CCD (Charge-Coupled Device) kamerával rögzítettük a reakciófront helyzetét 2-5 s időközönként. A képek, és így az egyes képpontok fényintenzitását egy 256 értékű szürkességi skálával jellemeztük, ahol a 255 megfelel a fehér színnek, míg 0 a feketének. A reakció során a kongóvörös indikátor színváltozása miatt, a nagyobb szürkességi érték a reaktánsoldatot, az alacsonyabb pedig a termékoldatot jelöli. Ezt szemlélteti a 12. ábra, ahol a szürkességi értékeket ábrázoltuk egy függőleges képpontsor helyeinek a függvényében. E függvény inflexiós pontjának, vagyis a deriváltgörbe minimumának helye adja meg a front helyzetét egy adott időpillanatban. A front sebességét pedig a front helyzetének időbeli változása alapján meghatározott egyenes (13. ábra) meredeksége adja.



12. ábra. A frontpozíciók meghatározása függőleges képpontsoron. A front haladási irányával párhuzamos egyenes mentén 25 s-onként felvett intenzitás értékek ábrázolása a távolság függvényében.

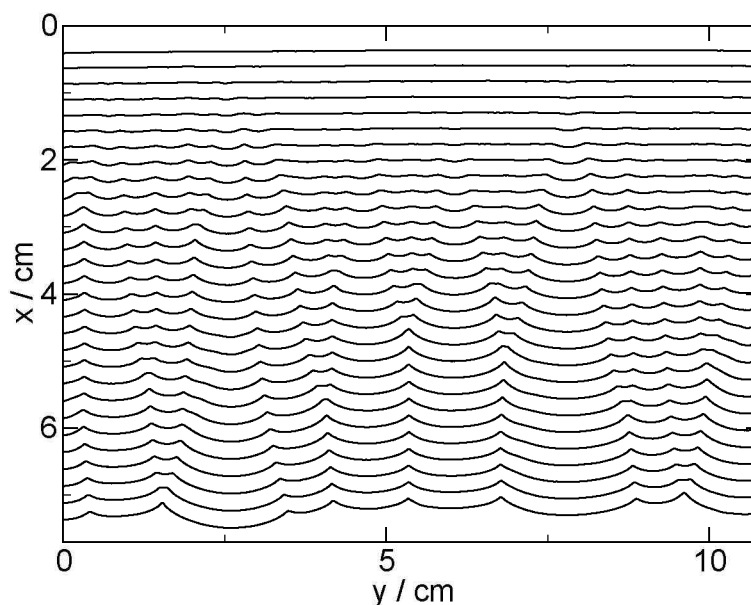


13. ábra. A függőleges képpontsoron meghatározott frontpozíciók helyének időbeli ábrázolása, melynek meredeksége a front sebességét adja.

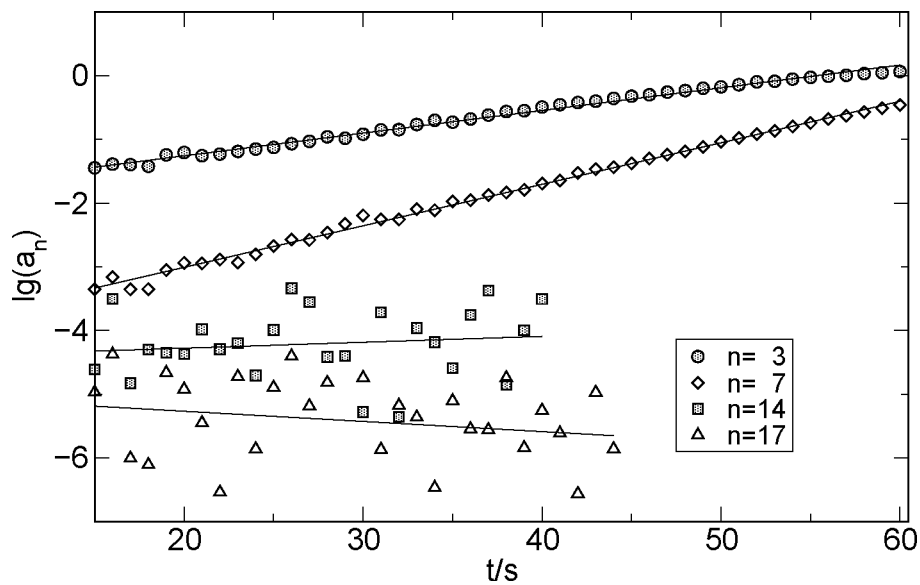
4.2. A diszperziós görbe meghatározása

Az előző fejezetben leírtakhoz hasonló módon határoztuk meg a $768 \cdot 576$ képpontot tartalmazó képeken az adott időpillanathoz tartozó frontalakzatot a 14. ábrán bemutatott módon. A frontprofilokon Fourier-transzformációt végrehajtva kiszámítottuk a hullámalakzat komponenseinek Fourier-együtthatóit és abból a Fourier-amplitúdóit [85]. A frontprofil vizsgálata véges tartományban történt, ezért a transzformációt végző program a Hann-ablak felhasználásával vette ezt figyelembe. A következő lépésben a komponensek amplitúdója időbeli változásának logaritmusát ábrázoltuk az idő függvényében a 15. ábra szerint, s meghatároztuk az egyenes szakasz meredekségét, mely megadja az adott komponens növekedési együtthatóját. Azon nagy hullámszámú komponensek esetében, melyek amplitúdójának időbeli változása nullához közeli értéket vesz fel, az egyenesillesztés viszonylag nagy hibával terhelt a frontprofil kísérleti meghatározásának hibája miatt. A növekedési együtthatókat a komponens hullámszámának függvényében ábrázolva kaptuk a reakciófront stabilitásának mértékét jellemző diszperziós görbét, melynek jellegzetes pontjait a sematikus 16. ábra mutatja be. A görbe pozitív együtthatói az adott hullámszámú komponens mintázathoz való hozzájárulásának időbeli növekedését mutatják, míg a negatív együtthatójú komponensek

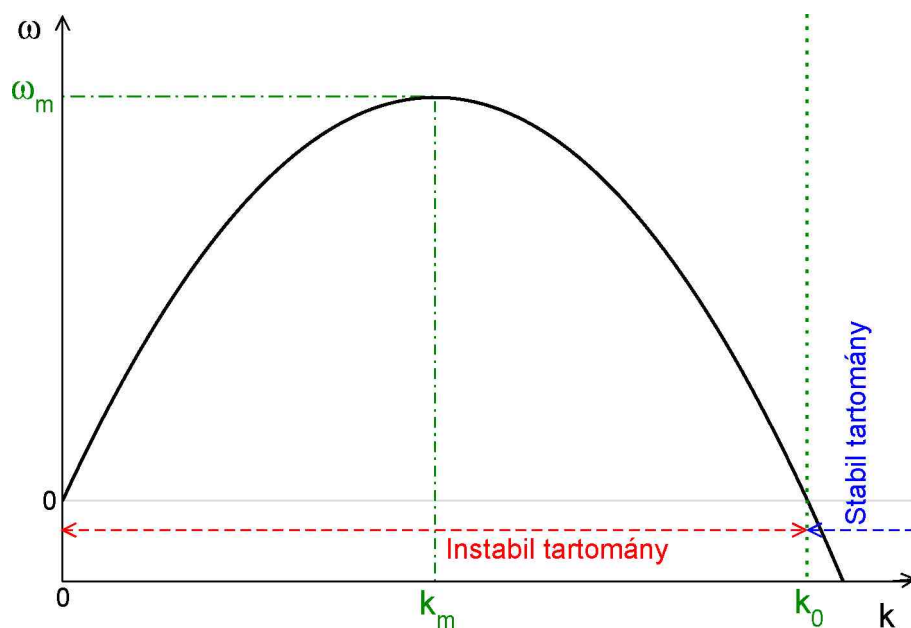
a frontprofil kialakításában egyre kevésbé vesznek részt. A mintázat leggyorsabban növekvő, azaz leginstabilabb komponensének a növekedési együtthatóját (ω_m)-mel, a hozzá tartozó hullámszámot pedig (k_m)-mel jelöljük. A maximális növekedési együtthatójú komponens a reakciófront mintázatának alapvető meghatározója, ugyanis ez a módus járul hozzá legnagyobb mértékben az adott reaktánsösszetételre és reakciókörülményekre jellemző cellás szerkezet kialakításához. A görbén a növekedési együttható a maximuma után csökkenve nulla értéket ér el, majd monoton csökken tovább. Azt a hullámszámot, ahol a diszperziós görbe a szóban forgó helyen nulla növekedési együtthatóval rendelkezik, marginális hullámszámnak nevezzük és (k_0)-val jelöljük. A leginstabilabb komponens a jelentősebb növekedési együtthatójú komponensekre történő parabolaillesztéssel, míg a marginális hullámszámot ettől független módon a nulla növekedési együtthatóhoz közeli komponensekre történő egyenesillesztéssel határoztuk meg. Egy diszperziós görbe legalább 4-6 mérés átlagából adódott.



14. ábra. Egy lefelé irányban haladó reakciófront helyzetének ábrázolása $\Delta t = 25$ s - onként.



15. ábra. A Fourier-amplitúdók ábrázolása a hullámszám függvényében. A folytonos vonalak a módusok időben változó amplitúdóinak logaritmusára illesztett egyeneseket jelölik.



16. ábra. A diszperziós görbe sematikus rajza. Az abszcisszán k a perturbáció hullámszáma, az ordinátán ω a perturbációk növekedési üteme szerepel. A görbe jellegzetes pontjai: k_m a leginstabilabb, ω_m maximális növekedési együtthatójú perturbáció hullámszáma, valamint k_0 a marginális hullámszám.

4.3. A frontamplitúdó és a hullámok átlagos számának meghatározása

A mintázat hosszútávú viselkedése során létrejövő állandó alakzattal rendelkező frontok mennyiségi jellemzésére a frontamplitúdót (L_m) használjuk, melyet kezdetben, az időben állandó viszkozitású rendszerek leírása során, a front haladási irányában a reakciófront legelőrehaladottabb és leglemaradottabb része közt mért távolsággal definiáltunk. A reakciófront ezen tulajdonságát a hidrodinamikában két egymásba hatoló nemelegyedő folyadékánál keveredési távolságnak nevezik. Kiértékelési módszereinket finomítva kidolgoztunk egy pontosabb meghatározási módszert, ahol a frontamplitúdó az átlagos frontaktól való átlagos eltérést jelenti, melynek megadásához a frontpozíciók összes pontját figyelembe vettük, szemben az előző módszerrel, ahol csak két pont segítségével írtuk le a frontamplitúdót. Az átlagos frontpozíciók meghatározása során a front haladási irányában vett koordináta szerint, amit nevezzünk x koordinátának, a frontpozíció pontjainak számtani közepét vettük. A frontnak az átlagos frontpozíciótól való átlagos eltérését, azaz a szórását, frontamplitúdónak nevezzük. A mérési eredmények kiértékelése során az időben állandósult frontamplitúdók értékét ábrázolva az idő függvényében, közel konstans pontsort kaptunk, melyre egyenest illesztve meghatároztuk a dolgozatban közölt frontamplitúdók értékeit. A másik, a mintázatviselkedést kvantitatíven jellemző mennyiség a hullámok átlagos száma $\langle n \rangle$, melyet az alábbi képlettel számítottunk ki:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N i |c_i|}{\sum_{i=1}^N |c_i|^2}, \quad (15)$$

ahol c_i az i -edik módushoz tartozó Fourier-együttható értéke. Vizsgálataink során mindvégig $N = 60$ módust vettünk figyelembe, ami mellett eredményeink függetlenek voltak N nagyságától. Mindkét mennyiséget a kísérletekről készült kameraképek alapján meghatározott frontpozíciókból számítottuk.

4.4. Az autokorrelációs függvény

A térben periodikus mintázatok periodicitásának mennyiségi jellemzésére az autokorrelációs függvényt vezettük be, mely a következő egyenlettel definiálható:

$$R_y = R_{j \cdot h} = \frac{\sum_{i=1}^{K-j} (x_i - \bar{x})(x_{i+j} - \bar{x})}{\sum_{i=1}^K (x_i - \bar{x})^2} , \quad (16)$$

ahol K a front szélességét, x_i az i -edik, x_{i+j} pedig az $i + j$ -edik pontban a front helyzetét, h a két pont közötti távolságot, valamint \bar{x} az átlagos fronthelyzetet jelöli. Ha ábrázoljuk az autokorrelációs függvény korrelációs értékét (R_y) az y koordináta függvényében, akkor a lokális maximumok y értékeiből megállapítható a periodicitás hullámhossza.

5. Eredmények

5.1. Az oldatviszkozitás hatása a mintázatképződésre

Ebben a fejezetben a klorit és a tetracionát között lejátszódó autokatalitikus reakció során létrejövő mintázat oldatviszkozitás függését tanulmányoztuk [86].

5.1.1. A reaktánsoldat viszkozitásának beállítása

A reaktánsoldat viszkozitását különböző anyagi minőségű viszkózus anyagok, úgy mint glikol, glicerín vagy poliakrilamid (Paa) hozzáadásával állítottuk be. A frontviselkedés mennyiségi leírásához a reakció szempontjából inert anyagot kellett választanunk. Glikolt alkalmazva, a reaktánsoldat sűrűségének időbeli változását állapítottuk meg, amely a glikol elreagálására enged következtetni az oxidatív reaktánsoldatban. Ily módon esetünkben ez a kétértékű alkohol nem alkalmas az oldatviszkozitás módosítására. Glicerín alkalmazása során a reaktánsoldat sűrűsége időben ugyan nem változott, de a reaktáns és termékoldat közötti sűrűségkülönbség jelentős mértékű növekedését tapasztaltuk az alkohol nélküli oldatokhoz képest, szemben a poliakrilamid-oldatot tartalmazóval. A mért sűrűségértékeket a 2. táblázat foglalja össze.

Ez alapján arra következtethetünk, hogy az oxidáló komponens lassú reakcióba lépett az alkohollal, míg a polimeroldat inertnek bizonyult. A továbbiakban ezért poliakrilamid-oldatot használunk viszkozitásnövelés céljából, melynek felhasználásával készült reakcióelegy az 1. táblázatban feltüntetett reaktánsok mellett kongóvörös indikátort és 0–7,5 mg / cm³ koncentrációtartományban poliakrilamidot tartalmazott.

2. táblázat. A reaktáns- és a termékoldatok sűrűsége különböző viszkozitású oldatoknál, melyek glicerint vagy poliakrilamidot tartalmaztak.

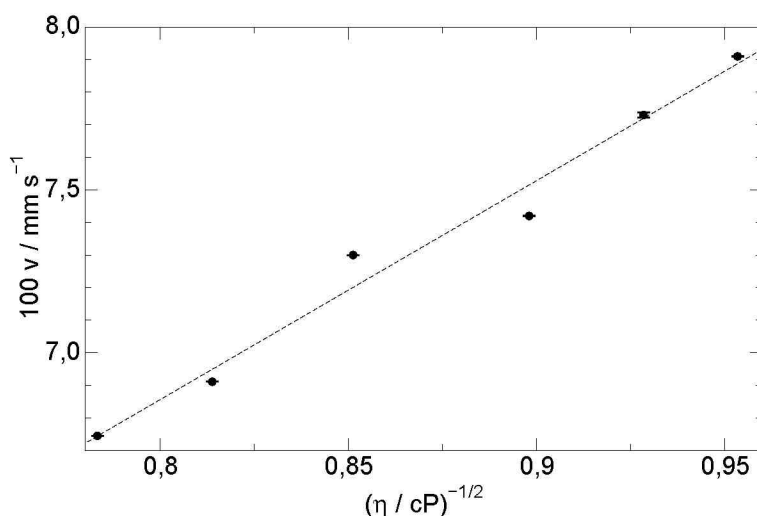
	eredeti oldat	Glicerín		Paa	
		2 M	4 M	2,3 mg cm ⁻³	7,5 mg cm ⁻³
$\rho_{\text{reaktáns}}/\text{g cm}^{-3}$	0,99953	1,02342	1,04725	1,00038	1,00198
$\rho_{\text{termék}}/\text{g cm}^{-3}$	0,99990	1,02455	1,04876	1,00075	1,00237
$\Delta\rho/\text{g cm}^{-3}$	0,00037	0,00113	0,00151	0,00037	0,00039

5.1.2. A frontsebesség változása

A front terjedési sebességét hat különböző viszkozitásértéknél határoztuk meg ugyanazon kezdeti reaktánskoncentrációk esetében. A legvastagabb csőben haladó front sebessége kismértékben többnek mutatkozott a másik két csőben mért front terjedési sebességénél, amely a közegmozgás megjelenésének hatására utal, emiatt ezen vastagabb cső segítségével kapott eredményeket a frontsebesség számítása során figyelmen kívül hagytuk. A vékonyabb csövekben meghatározott értékek a kísérleti pontosságon belül azonosnak adódtak. A reaktánsoldat viszkozitásának növelésével a frontsebesség csökkenő tendenciát mutat, a 17. ábrán látható módon, mely jó összefüggést mutat az elméleti megfontolások alapján a (12) és a (13) egyenletekből kapott

$$v \sim \frac{1}{\sqrt{\eta}} \quad (17)$$

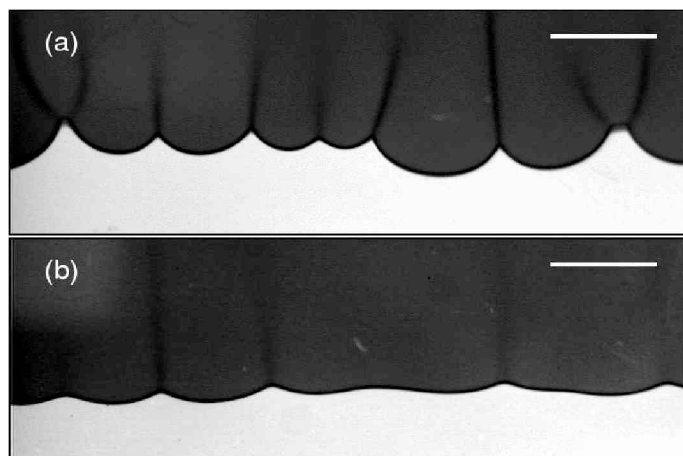
arányossággal, ami szerint az oldatviszkozitás növelésének hatására a diffúzióállandó csökkenésén keresztül a frontsebesség-csökkenése várható.



17. ábra. A reakció-diffúzió front sebességének változása az oldatviszkozitás négyzetgyökének függvényében.

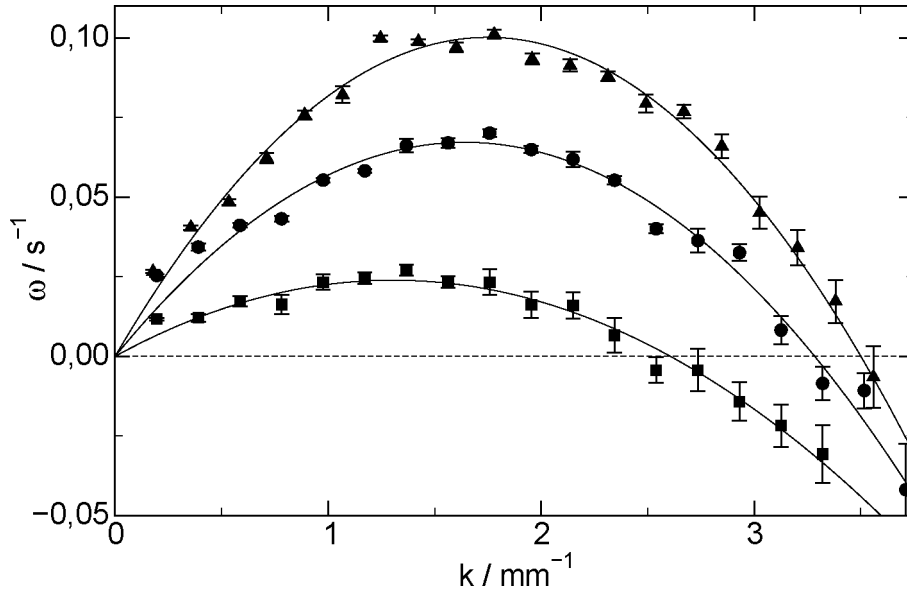
5.1.3. A lineáris tartomány vizsgálata

A viszkozitás mintázat alakjára gyakorolt hatásának vizsgálatához Hele-Shaw edényben követtük a frontviselkedés alakulását, melyről készült fekete-fehér képet a 18. ábrán



18. ábra. Fentről lefelé haladó reakciófrontok képei. A reaktánsoldat viszkozitása és a reakció beindítása után eltelt idő az (a) ábrán $\eta = 1,48$ cP, $t = 120$ s, a (b) ábrán pedig $\eta = 3,56$ cP, $t = 176$ s. A sötét terület jelöli a termék-, a világos pedig a reaktánsoldatot. A fehér vonal 5 mm-t jelöl az ábrán.

mutatunk be. A kezdetben síkfront közel egyenletes hullámhosszal felhasad és cellás szerkezet jön létre. A mintázat lassúbb kialakulását tapasztaltuk nagyobb viszkozitású oldatban és a front átlagos hullámhossza 3,8 mm-ről 4,8 mm-re növekedett az oldat viszkozitásának megkétszerezésével. Továbbá a frontamplitúdó jelentős csökkenését figyelhetjük meg, amint növeljük a poliakrilamid mennyiségét s ezen keresztül az oldat viszkozitását. A mennyiségi leíráshoz meghatároztuk a különböző viszkozitású rendszerekre jellemző, cellás frontszerkezet kialakulását leíró diszperziós összefüggéseket a 19. ábrán látható módon. A lineáris szakaszban a leginstabilabb módus hullámszáma és növekedési együtthatója csökken a viszkozitásnövelés hatására, melyet a különböző oldatviszkozitás-értékeknél felvett diszperziós görbék alapján meghatározott, a 3. táblázatban összegzett paraméterek szemléltetnek. A viszkozitás növelésének a növekedési együtthatóra gyakorolt hatása a legjelentősebb, tehát a viszkozitás időben lassítja a folyamatot, de a mintázatot lényegesen nem változtatja meg. Csoportunk korábbi eredményei igazolják, ha a diffúzió stabilizálja a nagy hullámszámú módusokat, akkor $k_0/k_m = 2$, míg ha a felületi feszültség, akkor $k_0/k_m = \sqrt{3}$ [76]. Jelen reakcióinknál, ahol a maximális növekedési együtthatóval rendelkező hullámszám és a marginális hullámszám aránya, $k_0/k_m = 2,00 \pm 0,01$, megállapíthatjuk, hogy a diffúzió okozza a kis hullámhosszú komponensek stabilizációját.



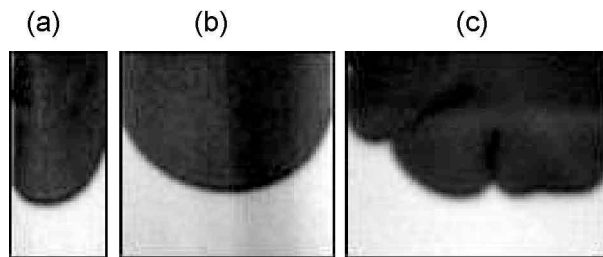
19. ábra. Különböző viszkozitásnál felvett diszperziós görbék, ahol $\eta = 0,932$ cP (\blacktriangle), $\eta = 1,48$ cP (\bullet), és $\eta = 3,56$ cP (\square). A folytonos vonalak az illesztett parabolák, melyek az origóból indulnak és a maximumuk meghatározza a leggyorsabban növekvő módust.

3. táblázat. A különböző viszkozitásértékeknél meghatározott diszperziós görbék jellemzői pontjai.

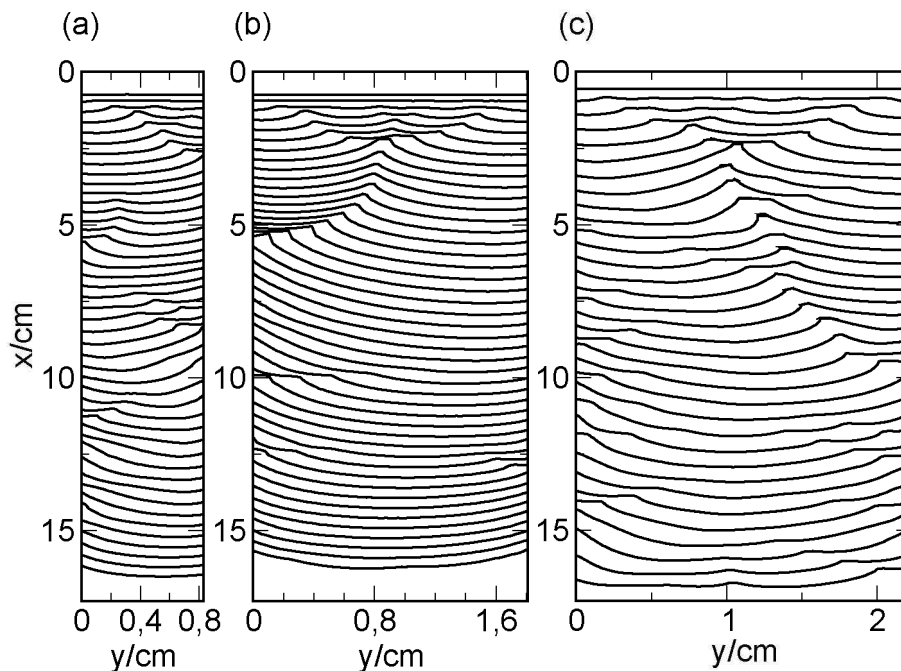
η /cP	ω_m/s^{-1}	k_m/mm^{-1}	k_0/mm^{-1}
0,932	$0,105 \pm 0,002$	$1,74 \pm 0,02$	$3,51 \pm 0,01$
1,48	$0,067 \pm 0,002$	$1,64 \pm 0,01$	$3,26 \pm 0,01$
3,56	$0,024 \pm 0,001$	$1,30 \pm 0,02$	$2,57 \pm 0,00$

5.1.4. A nemlineáris tartomány vizsgálata

A reakciófront hosszútávú viselkedésének tanulmányozása során kiderült, hogy a reaktánsoldat viszkozitásának 50 %-kal való megnövelése nincs jelentős hatással a hullámok számára. Viszkozitásnövelő anyagok nélküli $\eta = 0,932$ cP viszkozitású oldatban az 1 cm szélességű Hele-Shaw edény esetében egy aszimmetrikus ujj képződik, melynek felhasadása akkor figyelhető meg, ha az edény szélességét legalább 2,0 cm-re növeljük [76]. Poliakrilamid-oldattal növelve az oldat viszkozitását $\eta = 1,48$ cP értékre, egyetlen aszimmetrikus cella fejlődik ki 1,0 cm széles reakcióedényben (20. (a) ábra), a frontalakzat időbeli változását a 21. (a) ábra mutatja. Az ennél szélesebb, 2 cm-es reak-



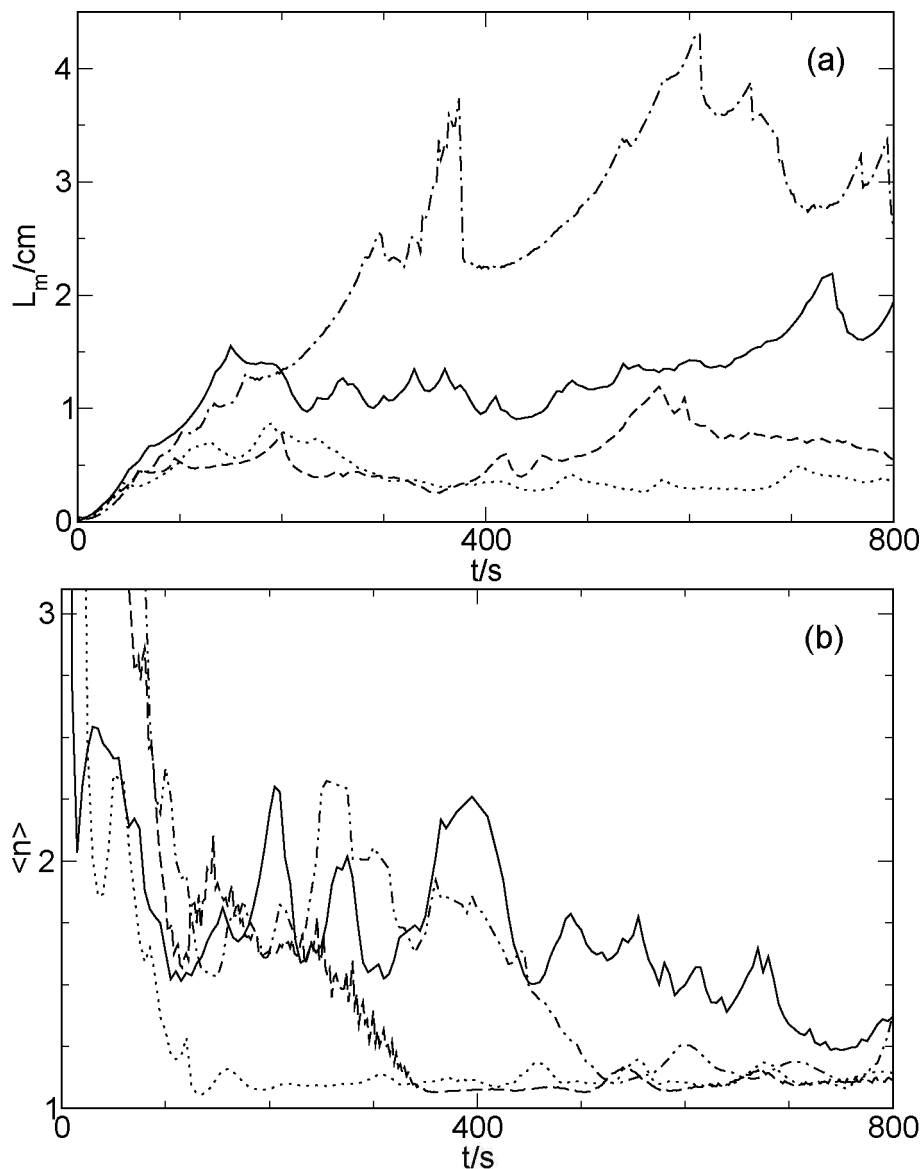
20. ábra. Fentről lefelé haladó reakciófront képe $\eta = 1,48$ cP viszkozitású oldatokban. A reakcióedény szélessége az egyes képeken: 1,0 cm (a), 2,0 cm (b) és 2,4 cm (c).



21. ábra. A front fejlődését reprezentáló frontprofilok ábrázolása $\eta = 1,48$ cP viszkozitásnál $\Delta t = 20$ s időközönként (a-b) ábra és $\Delta t = 25$ s (c) ábra.

cióedényben létrejövő, a 20. (b) ábrán látható végső alak szimmetrikusnak bizonyult, amint a 21. (b) ábrán bemutatott frontprofilok is igazolják. Szélesebb edényekben azonban már nem alakult ki állandó mintázat, folytonosan új cellák keletkeztek, illetve szűntek meg két cella találkozásakor, melyet a 21. (c) ábra mutat.

A mintázatot mennyiségileg a frontamplitúdó és a hullámok átlagos számának időbeli függésével írtuk le. A 22. (a) ábrán látható módon a keveredési távolság kis reakcióedény-szélességeknél bizonyos idő eltelte után állandó értéket vesz fel. A reakcióedény szélességének növekedésével egyre több idő szükséges az állandó frontalakzat kialakulásához. Az 1 cm széles edényben a keveredési távolság 500 s elteltével közel



22. ábra. A frontamplitúdó (a) és a hullámok átlagos számának (b) ábrázolása az idő függvényében különböző szélességű Hele-Shaw cellákban, $\eta = 1,48$ cP viszkozitású oldat esetében. Az egyes szélességek jelölése a következő: 1,0 cm (pontosított vonal), 2,0 cm (szaggatott vonal), 3,0 cm (folytonos vonal), 4,0 cm (pont vonal pont).

állandó értéket vesz fel, ami jelen esetben $0,34 \pm 0,06$ cm. Ugyanez 650 s elteltével történik meg, amint az edény szélességét 2 cm-re növeljük, s értéke $0,72 \pm 0,04$ cm mérettartományban állandósul. Ennél nagyobb méretű edényben indítva a reakciót, nem áll be egyértelműen állandó értékre a front legelőrehaladottabb és leglemaradottabb része közötti távolság. A reakcióedény szélességének növelésével a frontamplitúdó nő.

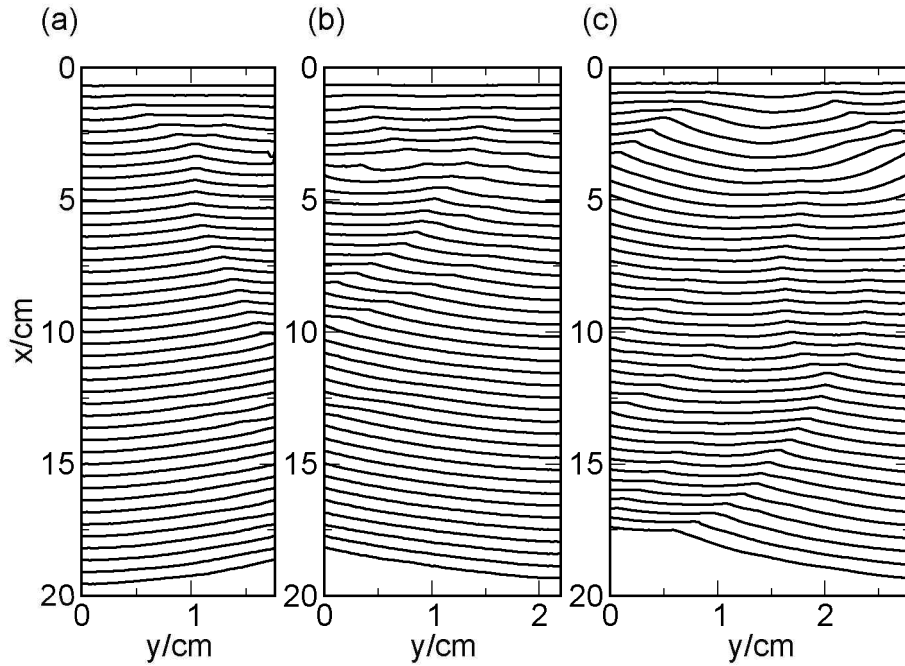
A frontot alkotó hullámok átlagos számát illetően szintén állandó értékre való törek-

vés figyelhető meg keskeny reakcióedényeket alkalmazva. A görbék elején tapasztalható nagy ingadozások a lineáris szakaszban létrejövő síkfront stabilitásvesztése során felbukkanó nagy hullámszámú módusoknak köszönhetőek, melyek körülbelül 100 s elteltével lecsökkennek a nemlineáris szakaszra jellemző szintre a cellák találkozása során bekövetkező egyes cellák megszűnésének eredményeként. A 22. (b) ábrából megállapítható, hogy a reakcióedény méretének csökkenésével, egyre hamarabb alakul ki az egycellás frontszerkezet, ugyanis 1 cm széles reakcióedényben haladó frontok esetében 150 s elteltével a hullámok átlagos száma eléri az egycellás szerkezetre jellemző $1,10 \pm 0,03$ konstans értéket, míg 2 cm széles edényben a hullámok átlagos száma gyakorlatilag változatlanul, $1,09 \pm 0,01$ érték körül mozog. Az állandó alak kialakulása ezen reakcióedényben hosszabb időt igényel, mely során a hullámok átlagos számának állandósulásáig körülbelül 350 s telik el a front indításától számítva. Szélesebb reakciótérben, ahol már nem alakul ki állandó mintázat, az egyes cellák keletkezése helyi maximumként jelentkezik a hullámok átlagos számának időbeli ábrázolása során, ezért annak értéke nem állandósul, mint a keskenyebb cellák esetén. Mivel a hullámok átlagos száma jelen esetben nem egész szám, hanem 1 és 2 közötti érték, a mintázatban egy nagyobb méretű egyetlen összetett cella dominál és ezen jelennek meg a kisebb keveredési távolsággal és hullámhosszal rendelkező apróbb cellák. A viszkozitás 0,932 cP-ról 1,48 cP-ra való növelése a kezdeti frontalak kifejlődését leíró, 19. ábrán bemutatott diszperziós görbékben nagymértékű változásokat okozott, ellenben a hosszútávú viselkedés során csak enyhe módosulásokat találunk.

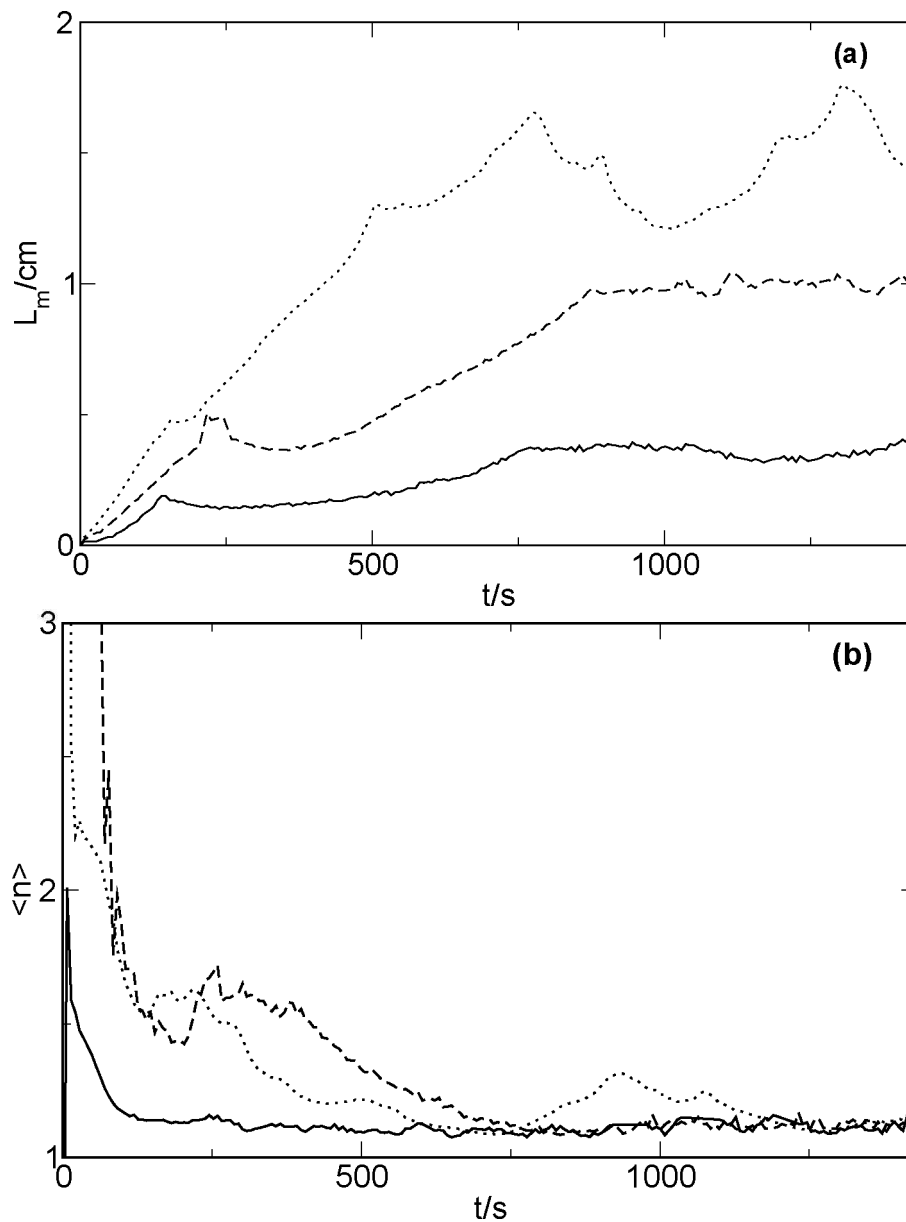
A viszkozitás 3,56 cP-ra, azaz a kezdeti értékhez képest közel négyszeresére történő növelésével a 23. ábrán látható módon, 2,0 és 2,4 cm széles reakcióedényekben is kialakul egy aszimmetrikus, időben állandó mintázat. A 3 cm széles reakcióedényben haladó cellák felhasadásának gyakorisága kisebb az alacsonyabb viszkozitásértékkel rendelkező oldatokban tapasztalt cellafelhasadásokhoz képest. A 24. (a) ábrán feltüntetett frontamplitúdó időbeli változása alapján megállapítható, hogy 1,0 cm széles Hele-Shaw edény esetében az amplitúdó lassan 4 mm-re nő, 750 s elteltével pedig állandó, a kísérleti hibákon belül $0,36 \pm 0,02$ cm-nek adódik. A 2,0 cm széles reakcióedényben is egycellás szerkezettel jellemezhető állandósult frontalak jön létre, ahol a keveredési távolság időbeli változása a reakció indításától számítva 850 s elteltével $0,99 \pm 0,02$ cm

értéket vesz fel. A legszélesebb reakcióedényben, melyben az egyetlen kialakuló cella nem stabil, a keveredési távolság 1 és 2 cm között folytonosan változik az újabb cellák keletkezésének és az egyes cellák megszűnésének eredményeképpen a 24. (a) ábrán a pontozott vonallal jelölt módon.

Az $\eta = 3,56$ cP viszkozitású oldatokban haladó frontalakzat hosszútávú viselkedésének a 24. (b) ábra szerinti hullámok átlagos számával történő jellemzése során az 1 cm széles reakcióedény esetén, a hullámok átlagos száma 100 s alatt éri el az $1,23 \pm 0,07$ állandó értéket, míg 2,0 cm széles edényben ez 400 s alatt történik meg és átlagosan $1,12 \pm 0,02$ -nek adódik. Szélesebb reakcióedényekben a kisviszkozitású oldatokhoz hasonlóan a hullámok átlagos száma nem állandósul, de értéke jelentősen 2 alatti, jelezvén, hogy szintén egy nagyobb méretű és hullámhosszú cellára épülnek kisebb méretű és hullámhosszú cellák. Az állandósult alakhoz tartozó hullámok átlagos számának viszonylag nagyobb értéke a nagyobb oldatviszkozitásnál jobban érvényesülő falhatásnak tulajdonítható.



23. ábra. A front fejlődését reprezentáló frontprofilok ábrázolása $\eta = 3,56$ cP viszkozitásnál $\Delta t = 35$ s időközönként. A reakcióedény szélessége: 2,0 cm (a), 2,4 cm (b), és 3,0 cm (c).



24. ábra. A frontamplitúdó (a) és a hullámok átlagos számának (b) ábrázolása az idő függvényében különböző szélességű Hele-Shaw edényekben, $\eta = 3,56$ cP viszkozitásértéknél.

5.2. Az oldatviszkózitás változás hatása a mintázatképződésre

Jelen alfejezetben a reaktánsoldathoz adott különböző anyagi minőségű polimerek mintázatképződésre gyakorolt hatását vizsgáltuk.

5.2.1. A front terjedése poliakrilamid-oldatban

Attól függően, hogy a reakció során állandó vagy változó oldatviszkozitást kívánunk elérni, a 4. táblázatban feltüntetett kétféle összetétel szerint állítottuk össze a reaktánselegyet, ahol az A oldat a reaktánsok mellett poliakrilamidot tartalmaz, míg a B oldat polielektrolitot (Pe), mely az 5. ábrán bemutatott akrilamid és nátrium-metakrilát monomeregységekből épül fel, ahol a monomerek molaránya akrilamid / nátrium-metakrilát = 3 : 1. A klorit és a tetracionát ionok közötti autokatalitikus reakció során fellépő, reaktáns- és termékoldat közötti izoterm sűrűségkülönbség, amint azt az előző részben bemutatam, közel változatlan marad ahhoz az esethez képest, amikor a reaktánsoldathoz poliakrilamidot adtunk.

4. táblázat. Az A és B reaktánskegység összetétele

	A oldat	B oldat
[K ₂ S ₄ O ₆]/mM	5,00	5,00
[NaClO ₂]/mM	20,00	20,00
[NaOH]/mM	1,00	1,00
[Brómfenolkék]/mM	0,16	0,16
[Poliakrilamid]/mg cm ⁻³	13,6	0
[Pe]/mg cm ⁻³	0	7,20
[COO ⁻]/mM	0	24,0

A poliakrilamidot, illetve polielektrolitot is tartalmazó reaktáns- és termékoldat közötti sűrűségkülönbséget az 5. táblázatból olvashatjuk ki. Az A összetételű reakciórendszerrel a termékoldat nagyobb sűrűségű, mint a reaktánsoldat, ami a vízszintes és felfelé irányban haladó frontok esetében síkfrontot eredményez, a 25. (a) és 25. (b)

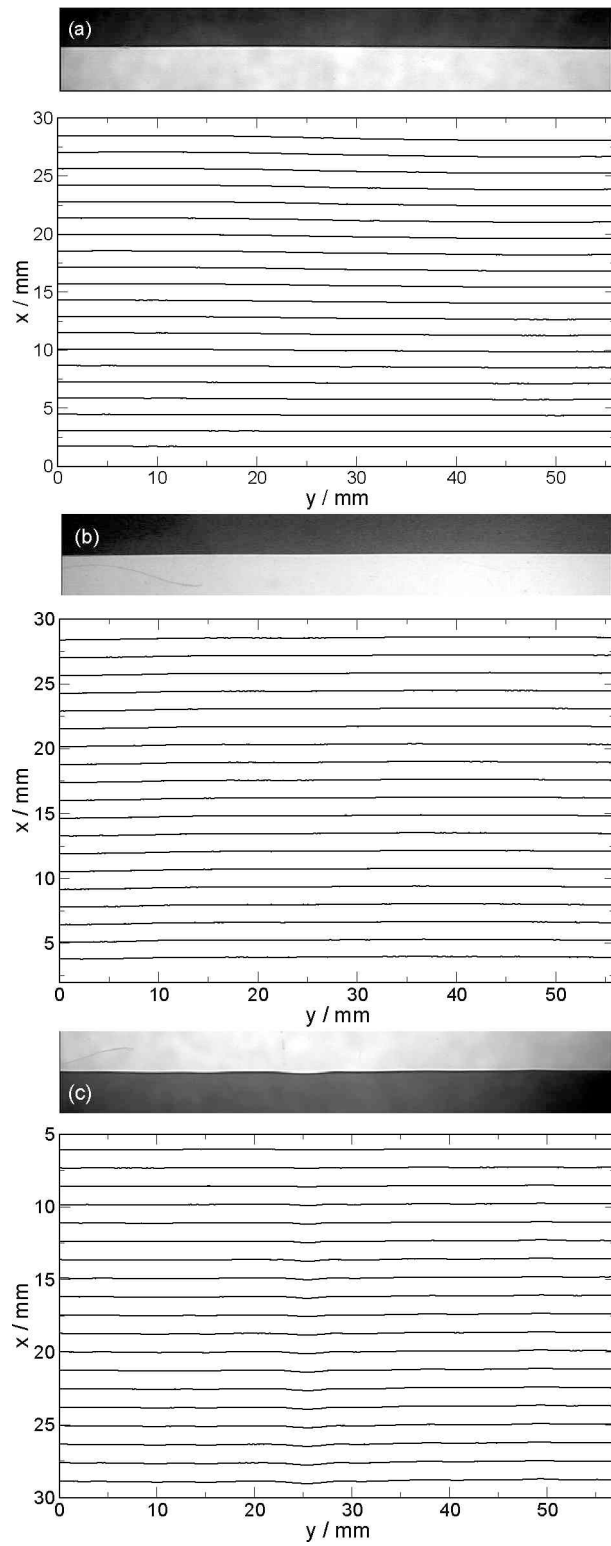
5. táblázat. A reaktáns- és a termékoldatok sűrűsége különböző viszkozitású oldatoknál, ahol az A oldat 13,6 mg cm⁻³ tömegkoncentrációjú poliakrilamid-oldatot és a B oldat 7,2 mg cm⁻³ tömegkoncentrációjú Pe-ot jelöl.

	eredeti oldat	A oldat	B oldat
$\rho_{\text{reaktáns}}/\text{g cm}^{-3}$	0,99953	1,00166	1,00364
$\rho_{\text{termék}}/\text{g cm}^{-3}$	0,99990	1,00194	1,00399
$\Delta\rho/\text{g cm}^{-3}$	0,00037	0,00028	0,00035

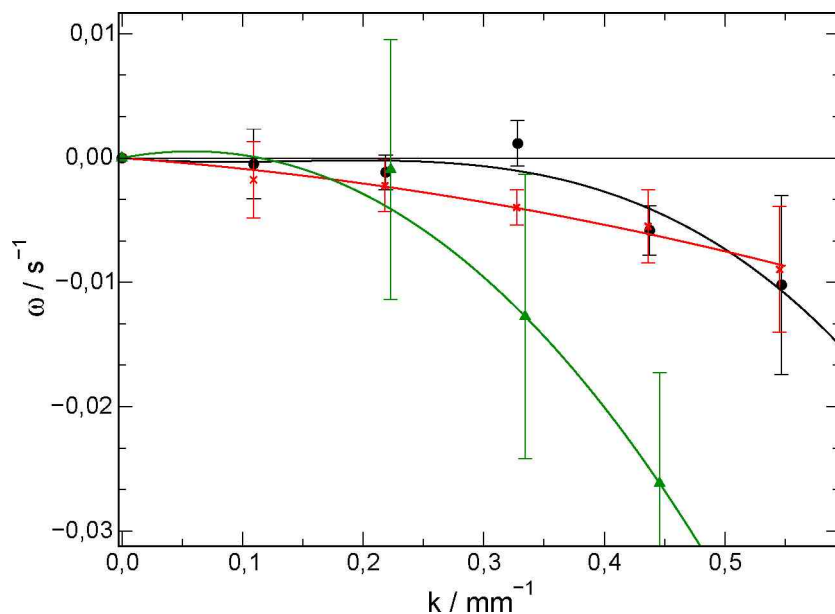
ábrán látható módon. A sűrűségkülönbség értéke és az 5.1 alfejezet eredményei alapján, azt várnánk, hogy a lefelé irányban haladó reakciófront elveszíti stabilitását cellás szerkezetet hozva létre. A 25. (c) ábrán bemutatott lefelé haladó reakciófront szerint ennek az ellenkezőjét tapasztaljuk. Az ellentmondás oka abban keresendő, hogy a poliakrilamidot itt sokkal nagyobb mennyiségben alkalmaztuk, mint a korábbi kísérletekben. A nagymennyiségű polimer hatására a reaktánsoldat viszkozitása jelentős mértékben, közel 11-szeresére nőtt a polimert nem tartalmazó reaktánsoldat viszkozitásához képest. Ebben az erősen viszkózus közegben oly mértékű konvekciócsökkenés lép fel, amely hatására a sík reakciófront torzulása nem figyelhető meg az általunk vizsgált időtartamban és az alkalmazott reakcióedényben. Ezen kívül a reakció során termelődő hő disszipációja csökken az oldatviszkozitás növekedésével, ami a reakciófront további stabilizációját okozza.

A mintázatképződést mennyiségileg a 26. ábrán látható diszperziós görbékkel írtuk le. A front haladása során a zaj eredetű, véletlenszerű perturbációk időben folyamatosan csökkennek, ami stabil síkfrontot eredményez, így a vízszintes és felfelé irányban haladó reakciófrontot jellemző diszperziós görbék minden pontja a negatív növekedési együtthatók tartományába esik². Azonban a lefelé irányban haladó reakciófront esetében, a diszperziós görbe egy pontja pozitív növekedési együtthatóval rendelkezik közepes hullámszám értéknél, a felül helyezkedő, reaktánsoldathoz képest nagyobb sűrűségű termékoldat hidrodinamikai hatása miatt. Értéke azonban oly kicsiny, hogy a mikroszkópikus perturbációk, nem okoznak makroszkópikus torzulást a fronton. A kis hullámszám értékeknél tapasztalható negatív növekedési együtthatók a reakció során fellépő hőmérsékletnövekedésnek a mintázatképződésre gyakorolt stabilizáló hatását igazolják.

²A negatív növekedési együtthatók meghatározása viszonylag nagy hibaértékekkel terhelt, melynek oka a stabil frontokon lévő mikroszkópikus perturbációk időbeli csökkenésének, annak méreteiből fakadó mérési pontatlansága.



25. ábra. Az A összetételű reaktánsoldatban felfelé (a), vízszintes (b) és lefelé (c) irányban haladó frontokról, a reakció beindításától számított 100 s elteltével készült fényképek és a $\Delta t = 10$ s-onként meghatározott frontpozíciók ábrázolása.



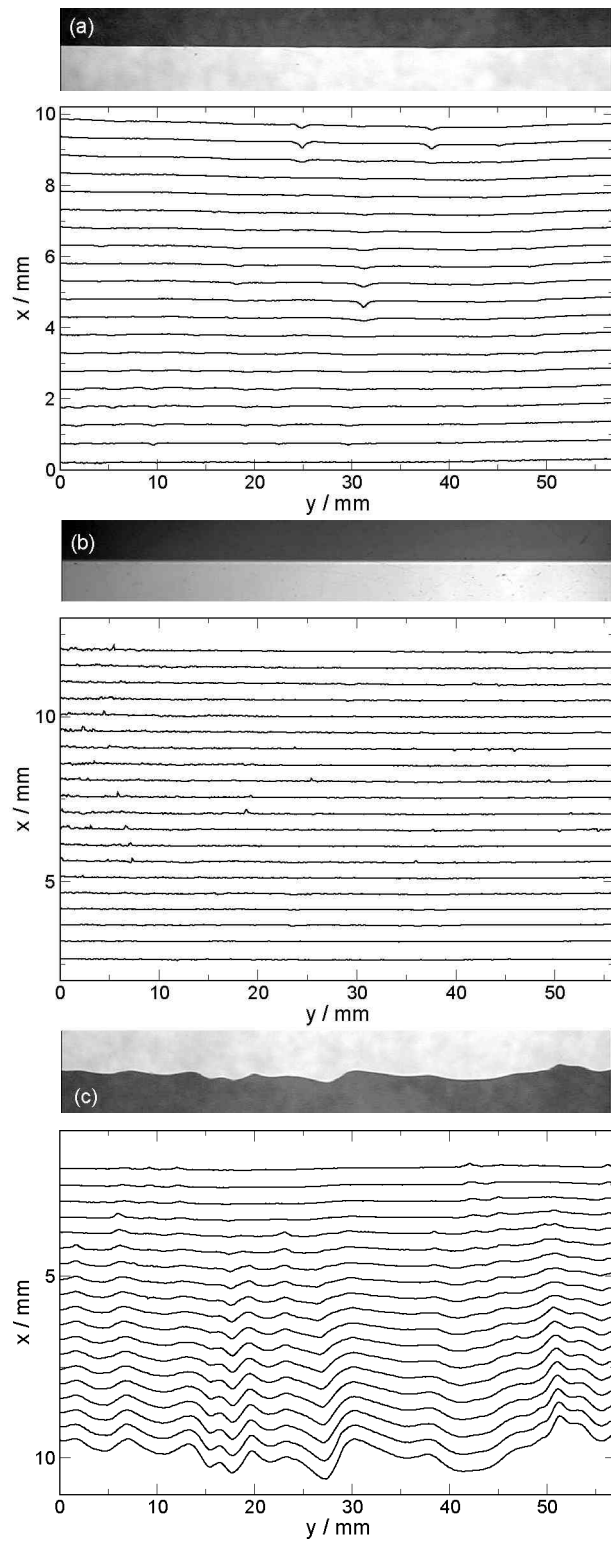
26. ábra. Az A összetételű reaktánsoldatban felfelé (●), vízszintes (▲) és lefelé (×) irányban haladó frontok viselkedését jellemző diszperziós görbék ábrázolása.

5.2.2. A front terjedése polielektrolitban

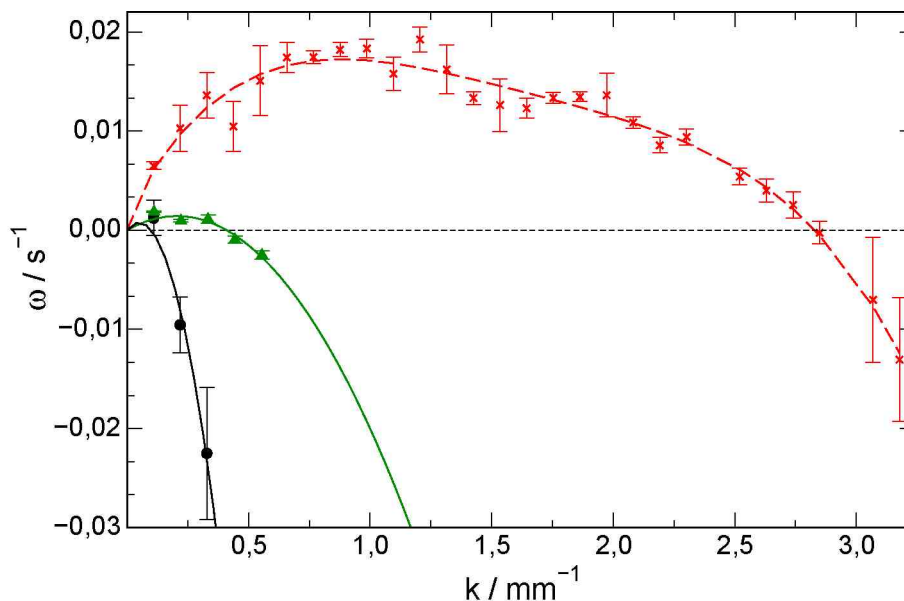
Eltérő frontviselkedést tapasztalunk amennyiben a nagy reaktánsoldat-viszkozitást okozó poliakrilamid-oldat helyett a B összetétel szerinti karboxilátcsoportható tartalmú polielektrolitot adunk a klorit-tetrationsó rendszerhez oly mennyiségben, mely ugyanolyan mértékű viszkozitásnövekedést okoz a reaktánsoldatban, mint az előző kísérletek során alkalmazott poliakrilamid-oldat. Az A és B reaktánsoldatok, valamint a reakció lejátszódása után keletkező termékoldatok pH és relatív viszkozitásadatait a 6. táblázat foglalja össze, ahol a Paa tartalmú rendszerben a relatív viszkozitás a reakció során elhanyagolható mértékben változik ahhoz az esethez képest, mint amit Pe jelenlétében tapasztaltunk.

6. táblázat. A poliakrilamidot (Paa), illetve a polielektrolitot (Pe) tartalmazó reaktáns- és termékoldatok vízhez viszonyított viszkozitásértéke és pH-ja.

	$\eta_{\text{reaktáns}} / \eta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\eta_{\text{termék}} / \eta_{\text{H}_2\text{O}}$	pH _{reaktáns}	pH _{termék}
Paa	11,71	12,15	7,9	2,0
Pe	11,35	1,57	7,9	2,5



27. ábra. A B összetételű reaktánsoldatban felfelé (a), vízszintes (b) és lefelé (c) irányban haladó frontokról, a reakció beindításától számított 400 s elteltével készült fényképek és a $\Delta t = 10$ s-onként meghatározott frontpozíciók ábrázolása.



28. ábra. A B összetételű reaktánsoldatban felfelé (●), vízszintes (▲) és lefelé (×) irányban haladó frontok viselkedését jellemző diszperziós görbék ábrázolása.

A vízszintes és felfelé irányban haladó reakciófront a 27. (a) és (b) ábra szerint megőrzi stabilitását, ugyanis a reaktánsoldathoz képest nagyobb sűrűségű termékoldat az első esetben hidrodinamikailag indifferens, utóbbiban pedig stabil elrendezésben helyezkedik el, míg a 27. (c) ábrán bemutatott, hidrodinamikailag instabil, lefelé haladó front torzul, előrehaladó és lemaradó részekkel jellemezhető szerkezetet hozva létre. A diszperziós görbe pontjait a korábbiaktól eltérően parabola helyett görbe vonallal kötöttük össze, melyről leolvasott leginstabilabb módus 1 mm^{-1} hullámszám körüli értéknél található, ami a kezdeti front cellás szerkezetére jellemző, közel 6 mm hullámhossznak felel meg (ld. 27. (c) ábra). A marginális hullámszám $2,8 \text{ mm}^{-1}$ körüli leolvasott értéke, közel helyezkedik a $3,5 \text{ mm}^{-1}$ hullámszámhoz, melyet a polimer nélküli klorit-tetrationát rendszerben lejátszódó reakciókra jellemző diszperziós görbék maximális növekedési együtthatójához tartozó hullámszám esetén figyelhetünk meg. Az A oldatban lejátszódó reakciónál a 4. táblázatban feltüntetett hasonló mértékű sűrűsége növekedést tapasztalunk, mint a B oldatban lejátszódó reakciók esetén. A fő különbség a reaktánsoldatokban külön-külön jelenlévő két polimer között, hogy a Pe az autokatalizátor reverzibilis megkötésére alkalmas immobilis karboxilátcsoportokat tartalmaz. A hidrogénion diffúziós fluxusának csökkentésével a szabad hidrogénion

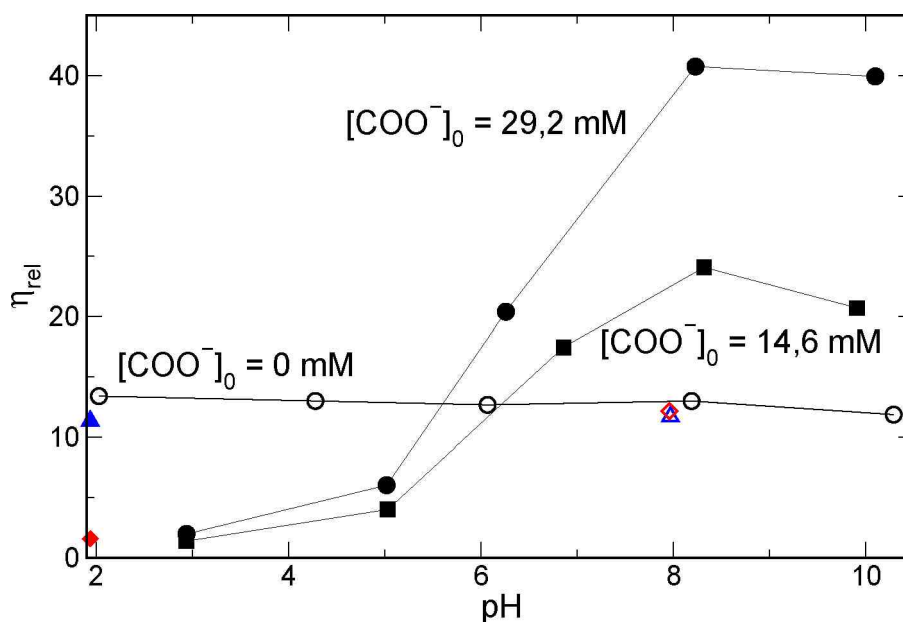
koncentráció csökkentésén keresztül, a megfelelő Pe mennyiség megválasztásával elérhető olyan állapot, amikor még nem alakul ki diffúzív instabilitás [87], s mind a felfelé, mind a vízszintes irányban haladó frontok megőrzik stabilitásukat a 27. ábrán bemutatott módon.

5.2.3. A pH és az ionerősség oldatviszkózításra gyakorolt hatása

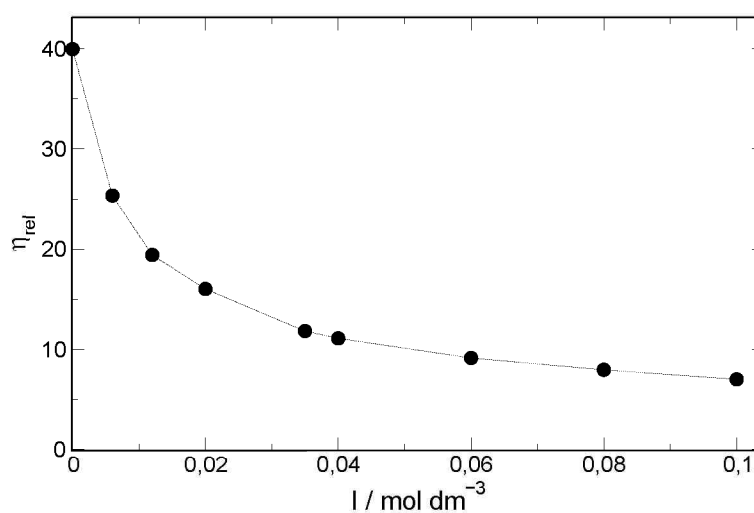
A polimerláncon jelenlévő karboxilátcsoportok hatása elhanyagolható a reaktáns- és a termékoldat közötti izoterm sűrűségkülönbséget illetően. A reakció során termelődő hidrogénionok által a karboxilátcsoportok protonálódási reakciója játszódik le, melynek következtében a polielektrolit lánc konformációváltozáson megy keresztül. A hidrogénionok megkötése miatt a polimer ionos jellegének csökkenésével jelentős oldatviszkózítás-csökkenés lép fel. Ezt igazolja a 29. ábra, ahol a reaktánsoktól mentes, különböző koncentrációjú vizes polielektrolitok esetén felépő oldatviszkózítást ábrázoltuk a pH függvényében. Amennyiben a polimermolekula nem tartalmaz karboxilátcsoportokat, az oldatviszkózítás közel független a pH-tól, azonban a viszkózítás több, mint egy nagyságrenddel való csökkenését figyelhetjük meg, ha a karboxilátcsoport koncentráció 29,2 mM, ami a H^+ ion mennyiségének 97,3 %-os megkötését jelenti. Az A és B összetételű reaktánskeverékek esetén az oldat pH-ja 7,9-ről 2,0-re, illetve 2,5-re csökken, ami a B reaktánsösszetétel esetén az oldatviszkózítás nagyságrendnyi csökkenését eredményezi a reakció lejátszódása során, amint azt a 6. táblázat adatai igazolják. Azonban vegyük észre, hogy ez a viszkózításcsökkenés nem olyan nagymértékű, mint ahogyan azt a 29. ábra alapján várnánk.

A reaktánsoldatban mérhető, a tiszta Pe viszkózításához képest alacsonyabb viszkózításérték a reaktánsok és a Pe közötti kölcsönhatás miatt lép fel. A szóbanforgó kölcsönhatás tanulmányozása céljából követtük a tiszta Pe viszkózításváltozását az ionerősség függvényében. A 30. ábra azt mutatja, hogyan változik a Pe viszkózítása, amennyiben az ionerősséget a reakció szempontjából inertnek mondható KCl-oldat hozzáadásával változtatjuk. A Pe-ot olyan koncentrációban alkalmaztuk, mint a B reaktánsoldat esetében és azt tapasztaltuk, hogy az ionerősség növekedésével az oldatviszkózítás csökken, mint ahogyan az az ionos környezet hatása alapján várható. A 29. és a 30. ábra szerint az autokatalitikus reakció által termelt hidrogénion jelen-

tősen megváltoztatja a B oldatban használt kopolimer ionos tulajdonságát, mely az oldatviszkozitás csökkenését eredményezi.



29. ábra. Különböző összetételű Pe-ok relatív viszkozitásának ábrázolása a pH függvényében ahol $[COO^-]_0 = 29,2$ mM (\bullet), $[COO^-]_0 = 14,6$ mM (\blacksquare), $[COO^-]_0 = 0$ mM (\circ). A Paa tartalmú reaktáns- és termékoldat relatív viszkozitása alig különbözik, míg a Pe-ot tartalmazó oldat viszkozitása jelentősen változik a pH csökkenés hatására (lásd a 6. táblázatot). A \triangle Paa + reaktánsoldatot, \blacktriangle Paa + termékoldatot, \diamond Pe + reaktánsoldatot, míg \blacklozenge Pe + termékoldatot jelöl.



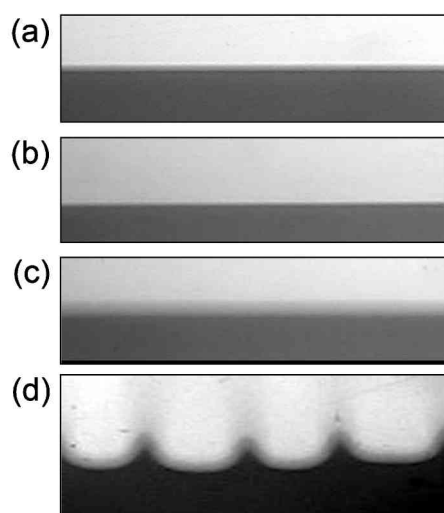
30. ábra. A Pe relatív viszkozitásának ábrázolása az ionerősség függvényében ahol a $[COO^-]_0 = 29,2$ mM.

A reakció során bekövetkező viszkozitáscsökkenés a közegmozgás felgyorsulását eredményezi, s ezen keresztül a front cellás szerkezetének kialakulását, amennyiben a kisebb viszkozitású oldat a nagyobb viszkozitású felett helyezkedik el lefelé haladó frontok esetében. Az A összetétellel rendelkező, erősen viszkózus reaktánsoldatban jelenlévő lelassult konvektív mozgás kis növekedési együtthatókat eredményez a diszperziós görbén. A Pe-ot tartalmazó B jelű reaktánsoldatban lejátszódó reakció során, ahol a viszkozitás jelentős csökkenésen megy keresztül, az A összetételnél tapasztalt növekedési együtthatókhoz képest jelentősen nagyobb ω értékekkel jellemezhető mintázat jön létre a reaktánsoldat magas viszkozitása ellenére. Az oldatviszkozitás ugyan csökken a reakció során, a mintázatképződés fő meghatározója mégis a reaktáns- és a termékoldat közötti sűrűségkülönbség marad, melynek döntő bizonyítéka a vízszintes és a felfelé irányban haladó frontok esetében megfigyelhető mintázat nélküli stabil, sík frontszerkezet. A kísérleteinkre vonatkozó elméleti számítások igazolják a viszkozitásváltozásnak a mintázatképződésre gyakorolt, kísérleti körülményektől függő, erősítő vagy gyengítő hatását [88].

5.3. A multikomponens konvekció poliakrilát tartalmú oldatban

A multikomponens konvekció, azaz a többszörösen összetett oldatbéli közegmozgás reakciófrontra gyakorolt hatásának tanulmányozásához vízszintesen haladó, sík alakú reakciófrontok viselkedését írtuk le különböző vastagságú oldatrétegekben, ahol a reakcióelegy az 1. táblázatban feltüntetett reaktánsok mellett brómfenolkék indikátort és $22,5\text{--}30,0\text{ mg cm}^{-3}$ koncentrációtartományban Na-Pa-ot tartalmazott.

A $22,5\text{ mM}$ Na-Pa tartalom esetén az oldatban jelenlévő, polimermolekulák által hordozott karboxilátcsoportok mennyisége, a reakció során termelődött autokatalizátorként funkcionáló hidrogénionok 75 %-ának reverzibilis megkötését teszi lehetővé. A $0,4\text{ mm}$ résvastagságú Hele-Shaw edényben haladó front megőrzi stabilitását és a reakció lejátszódása során mindvégig sík marad a 31. (a-c) ábrán látható módon [89]. A Na-Pa mennyiségének növelésével, a karboxilátcsoportokra vonatkoztatott $27,5\text{ mM}$ koncentráció mellett diffúzív instabilitás lép fel. Az ily nagymértékű megkötés eseté-

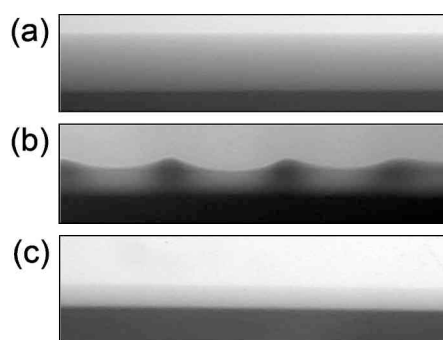


31. ábra. Vízszintes irányban haladó, 0,4 mm oldatréteg-magassággal rendelkező frontokról készült képek különböző mértékű autokatalizátor megkötés esetén, ahol a sötét rész a reaktánsoldatot míg a világos a termékoldatot jelöli. A Na-Pa koncentráció és a front indítása után eltelt idő (a) 22,5 mM, $t = 200$ s, (b) 25,0 mM, $t = 530$ s, (c) 26,2 mM, $t = 630$ s és (d) 30,0 mM, $t = 4920$ s. Az eredeti képek mérete 4,79 mm · 1,32 mm (a)-(c) reakciók esetén, míg a (d) frontra 17,8 mm · 7,38 mm vonatkozik.

ben, a sík alakú reakciófront instabillá válik, cellás szerkezetet hozva létre. A létrejövő cellás mintázatra jellemző átlagos hullámhossz értéke centiméteres nagyságrendbe esik, hasonlóan a korábban megfigyelt metakrilát tartalmú hidrogél mátrixban létrejövő mintázatok hullámhosszához [38]. A Pe koncentrációjának további növelésével a 30 mM karboxilátot tartalmazó oldatoknál hasonló szerkezetű, a 31. (d) ábrán látható diffúzióvezérelt mintázatot kaptunk, ahol a frontamplitúdó növekedését tapasztaltuk a 27,5 mM karboxilátkoncentrációnál létrejövő mintázathoz képest, miközben a hullámhossz közel állandó maradt. Ezekben a vékony oldatrétegekben, a hidrogénion reverzibilis megkötésére alkalmas karboxilátcsoport koncentrációjának növekedésével a hidrodinamika reakciófront formáló hatása egyre jelentősebb, mivel a frontsebesség egyre csökken. Az oldatréteg vastagságának 0,4 mm-ről 0,8 mm-re való megnövelésével a diffúzióvezérelt mintázatképződéshez szükséges 27,5 mM-nál kisebb, 25,0 mM karboxilátcsoport koncentráció esetén a fronton $\lambda = 1,24$ mm átlagos hullámhosszal jellemezhető mintázat jelenik meg a 32. (b) ábrán látható módon, ami arra utal, hogy a közegmozgás a fő tényező, amely a tapasztalt mintázatképződést okozza.

Az elmélet igazolásához tanulmányoztuk a mintázatképződést hasonló kísérleti körülmények között, ahol változtattuk a megkötés mértékét különböző karboxilátcsoport koncentrációk alkalmazásával. A kísérletek eredményei azt mutatták, hogy létezik egy, a karboxilátcsoporra vonatkoztatott, szűk koncentrációtartomány, ahol megjelenik az említett konvekció hatására utaló mintázat. A reakció során az alkalmazott autokatalizátor-megkötés tartományban a front torzul, cellás szerkezetet hozva létre. Ennél kisebb megkötési értékeknél a 32. (a) ábrán látható front az előrehaladása során megőrzi sík alakját. A 32. (b) ábrán bemutatott, szabályos cellákból felépülő frontalakzat körülbelül háromszor kisebb hullámhosszakkal jellemezhető, mint a 31. (d) ábrán feltüntetett diffúzvezérelt mintázatképződés során létrejövő frontszerkezet.

A kétféle szabályos frontalakzat mennyiségi jellemzéséhez a 33. ábrán bemutatott autokorrelációs függvényeket használtuk. A fent leírt koncentrációtartomány és a diffúzív mintázatképződéshez szükséges karboxilátcsoport koncentráció közötti megkötési értékeknél a 32. (c) ábrán látható síkfrontot kaptuk, mely a reakció során mindvégig megőrizte stabilitását mind 0,4 mm, mind 0,8 mm vastagságú oldatrétegben. Az itt leírt kétféle mintázat létrejöttéhez szükséges karboxilátkoncentrációk közötti megkötési értéknél mindkét oldatrétegvastagságnál síkfrontot kaptunk, mely igazolja, hogy a 0,8 mm magasságú 25 mM autokatalizátor megkötéssel rendelkező oldatokban tapasztalt mintázat létrejötte nem diffúzív instabilitásra vezethető vissza, hanem konvektív eredetű, mely az oldatréteg-vastagság megnövelésének hatására alakul ki.

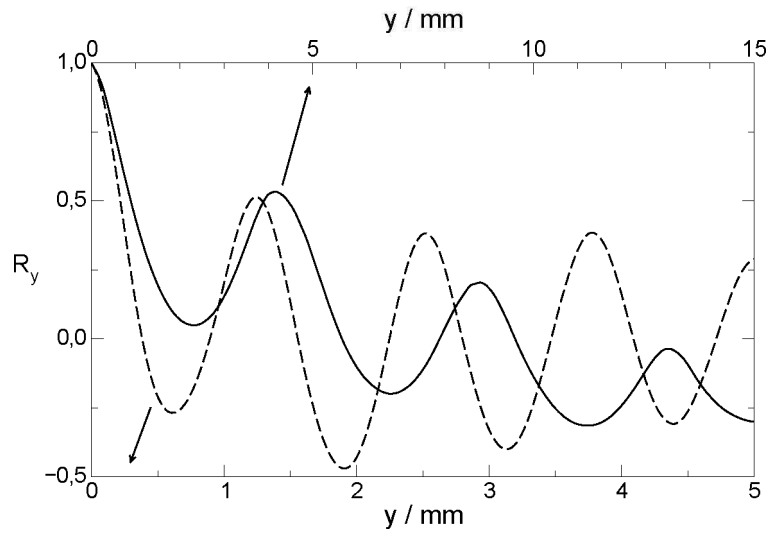


32. ábra. Vízszintes irányban haladó, 0,8 mm oldatréteg-magassággal rendelkező frontokról készült képek különböző mértékű autokatalizátor megkötés esetén, ahol a sötét rész a reaktánsoldatot míg a világos a termékoldatot jelöli. A Na-Pa koncentráció és a front indítása után eltelt idő (a) 22,5 mM, $t = 200$ s, (b) 25,0 mM, $t = 400$ s és (c) 26,2 mM, $t = 330$ s. Az eredeti képek mérete 4,79 mm · 1,32 mm.

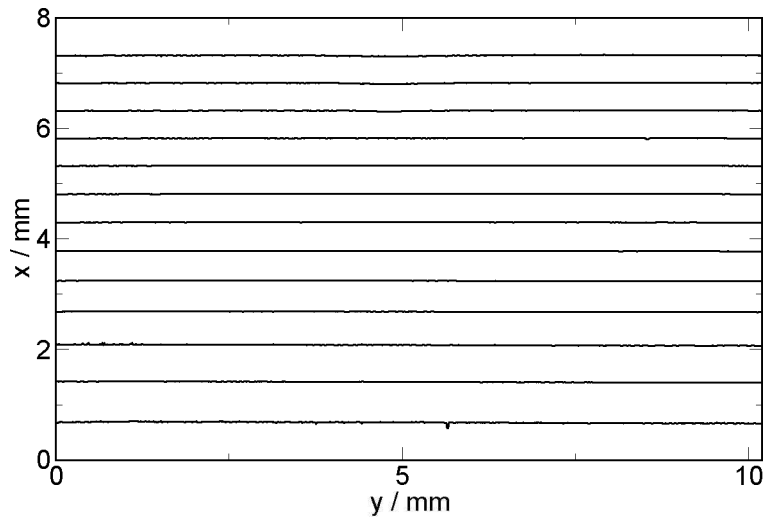
5.3.1. A kialakult mintázat mennyiségi jellemzése

Azonos kémiai összetétel mellett, 0,4 és 0,8 mm oldatrétegvastagságnál, ahol a Na-Pa koncentráció 25,0 mM, a 34. és a 35. ábrán feltüntettük a frontokra jellemző frontprofilokat és a mintázat kialakulását mennyiségileg diszperziós görbékkel írtuk le. A vékonyabb oldatrétegre vonatkozó profilok síkfrontot jellemeznek, amint azt a 31. (b) ábra fényképei is igazolják. A hozzá tartozó 36. ábrán feltüntetett diszperziós görbe negatív növekedési együtthatókkal rendelkezik, melynek pontjai a stabil síkfrontokra jellemző, időben exponenciálisan csökkenő módusokat adnak meg. Az oldatréteg-vastagság megnövelésével a kezdeti síkfront cellás szerkezetté alakul, mely frontalakzat kialakulásának diszperziós görbével való jellemzése a $k < 6,8 \text{ mm}^{-1}$ hullámszámú módusokat időben exponenciálisan növekvőnek, azaz instabilnak mutatja. A leginstabilabb módust a görbe maximuma írja le, melynek hullámszáma $k = 4,5 \text{ mm}^{-1}$. Az ebből számolt hullámhossz $\lambda = 1,4 \text{ mm}$, mely szintén jó egyezést mutat a 32. (b) ábrán feltüntetett frontalak becsült átlagos hullámhosszával és az idevonatkozó autokorrelációs függvényből (szaggatott vonal) számolt hullámhosszal.

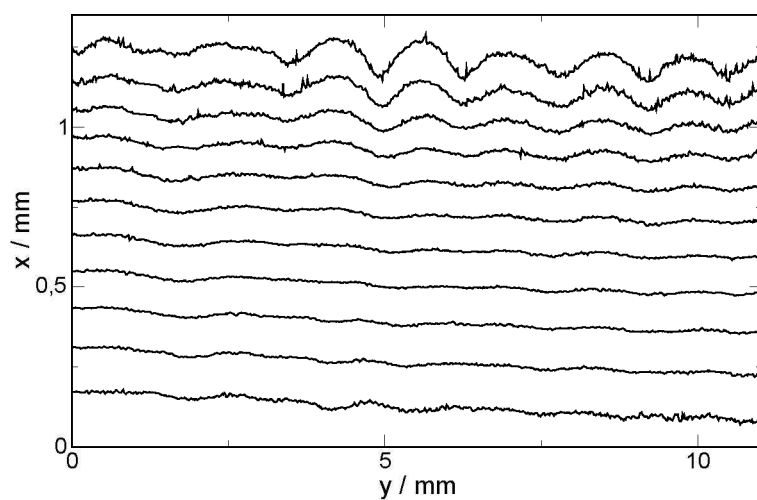
A kialakult kétféle mintázatot mennyiségileg jellemző autokorrelációs függvényeket a 33. ábra mutatja, mely alapján megállapíthatjuk, hogy a frontalakzatok szabályosan ismétlődő cellákból épülnek fel és a konvekcióvezérelt mintázat 1,24 mm átlagos hullámhosszal, míg a diffúzióvezérelt több mint háromszor akkora, 4,12 mm hullámhosszal rendelkezik, mely jó egyezést mutat a 31. és a 32. ábra mintázatainak becsült átlagos hullámhosszával.



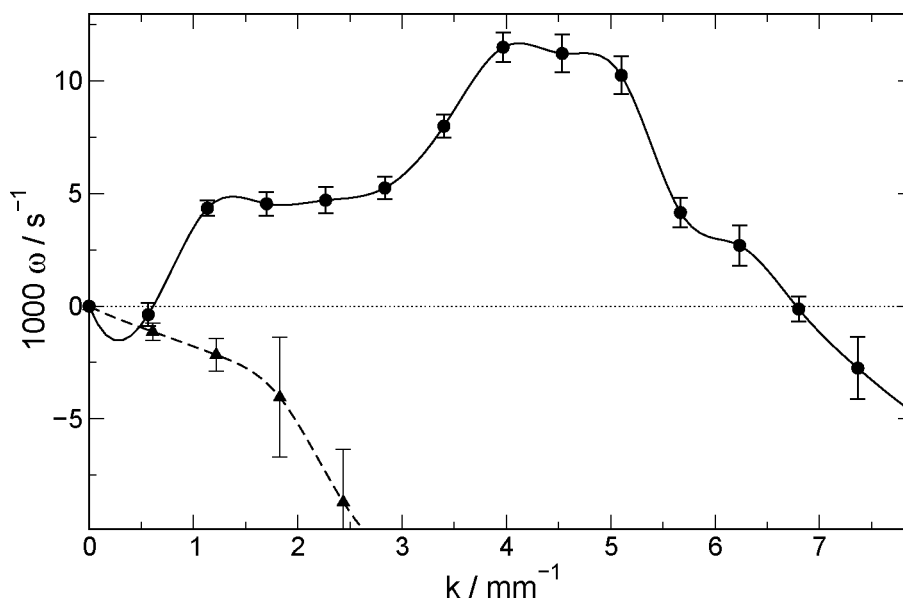
33. ábra. A cellás szerkezettel rendelkező frontok alapján számolt autokorrelációs függvények R_y ábrázolása, ahol a szaggatott vonal a konvekcióvezérelt (0,8 mm oldatréteg-magasságnál, a front indítása után $t = 400$ s elteltével a 32. (b) ábrán bemutatott frontalakzat), míg a folytonos vonal a diffúzióvezérelt mintázatot jellemzi (0,4 mm oldatréteg-magasságnál, a front indítása után $t = 4920$ s elteltével a 31. (d) ábrán bemutatott frontalakzat).



34. ábra. A frontprofilok ábrázolása 0,4 mm oldatréteg-magassággal rendelkező 25,0 mM Na-Pa tartalmazó reakciók esetén, ahol az egyes profilok közötti időkülönbség $\Delta t = 40$ s.



35. ábra. A frontprofilok ábrázolása 0,8 mm oldatréteg-magassággal rendelkező 25,0 mM Na-Pa tartalmazó reakciók esetén, ahol a frontprofilok közötti időkülönbség $\Delta t = 10$ s.



36. ábra. Vízszintes irányban haladó reakciófrontokat jellemző diszperziós görbék, ahol a (●) 25,0 mM Na-Pa-ot tartalmazó 0,4 mm magasságú, míg a (▲) 0,8 mm magasságú oldatban haladó frontot jellemez.

5.3.2. Az autokatalizátor-megkötés hatása

A vastagabb oldatrétegben haladó reakciófront nemvárt torzulása a reaktáns- és a termékoldat fizikai tulajdonságaiban keresendő. Jelen körülmények között az oldatviszkózitásnak a reakció során tapasztalt körülbelül 25 % mértékű csökkenése, az előző fejezet értelmében, nincs hatással a vízszintes irányban haladó frontokon megjelenő mintázatok kialakulására. A 7. táblázat a két oldat sűrűség és viszkozitásadatait foglalja össze, ahol a különböző Pe koncentrációk esetében mért oldatsűrűségváltozás $(2,5-2,1) \cdot 10^{-4} \text{ g / cm}^3$ tartományba esik, akárcsak a korábbi méréseink szerinti polimer nem tartalmazó reaktáns- és termékoldat sűrűségkülönbsége [71, 75].

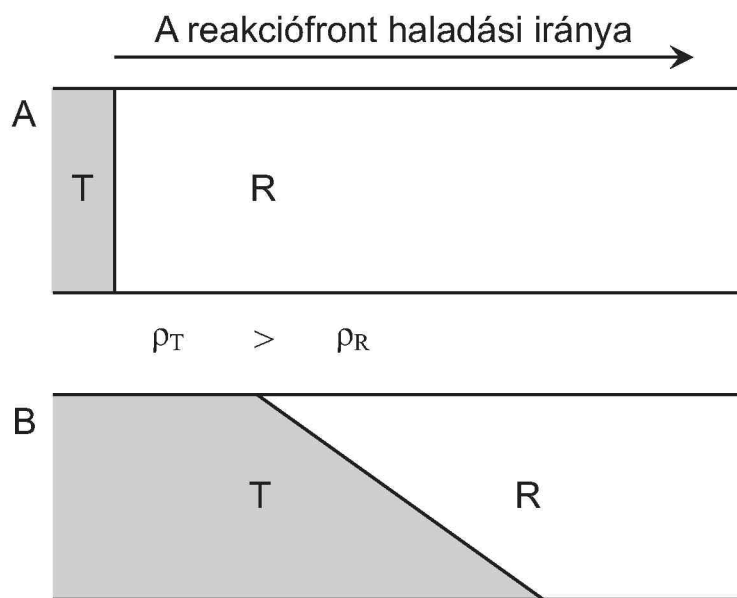
A vizsgált exoterm reakcióban felszabaduló hő a reaktáns és termékoldatnak a fronttól távolabb eső részeibe, valamint a reakcióedény falaiba történő lassú disszipációja miatt az oldatban mérhető hőmérsékletváltozás kevesebb, mint 0,05 K. A reaktáns- és a termékoldat közötti sűrűségváltozás termikus komponense ezen kismértékű melegedés miatt csak 10^{-5} g / cm^3 nagyságrendű sűrűségcsökkenést jelent. A teljes sűrűségváltozás fennmaradó részéért a reakció során bekövetkező oldatösszetétel-változás a felelős. A termékoldat nagyobb sűrűsége miatt a reakciófront harmadik dimenzióbéli, függőleges irányhoz képesti megdőlése tapasztalható oly módon, hogy a front haladási iránya szerint a termékoldat alsó része előrébb helyezkedik, mint a felső része. A fellépő konvekció a polimer által hordozott 22,5 mM karboxilátkoncentráció okozta autokatalizátor megkötés hatására történő reakciófront-sebesség csökkenés miatt következik be. A frontsebességeket két különböző résvastagságnál a 8. táblázat mutatja.

Elegendően nagy sebességű reakciók során, mint a korábbi kísérleteinknél, ahol nem alkalmaztunk autokatalizátor-megkötést, a vízszintes irányban haladó, elhanyagolható

7. táblázat. A reaktáns és termékoldat mért sűrűsége, valamint relatív viszkozitása különböző Na-Pa koncentrációk esetén.

[Na-Pa] / mM	$\rho / \text{g cm}^{-3}$		$\Delta\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	
	reaktáns	termék		reaktáns	termék
22,5	1,00089	1,00114	0,00025	1,30	1,05
25,0	1,00102	1,00124	0,00022	1,34	1,04
26,2	1,00111	1,00132	0,00021	1,33	1,05

mértékű dőléssel rendelkező reakciófront közel 90 fokos szöget zár be a reakcióedény alsó és felső falával a 37. A ábrán vázolt módon. Amennyiben a termékoldat nagyobb sűrűsége miatt az autokatalizátor megkötés következtében lelassult front megdőlése bekövetkezik, az edényfalakkal bezárt szög torzul, mivel a frontsebesség csökkenésével a kialakult hegyesszögű reaktáns- oldatrész termékoldattá alakítása egyre több időt vesz igénybe (ld. 37. B ábra). Ezek alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a sűrűségkülönbség miatt bekövetkező közegmozgás révén a reakciófrontnak a függőleges iránytól való eltérése és a front előrehaladása következtében a függőleges irányba való törekvése két egymással versengő folyamat, melyeket az autokatalizátor megkötésének mértékével tudunk befolyásolni. A leírt frontdöléseket a 31. (a) és 32. (a) ábrán figyelhetjük meg, ahol a sötét szín a reaktánsoldatot, a világos pedig a termékoldatot jelenti. A 22,5 mM, illetve ennél kisebb karboxilátkoncentrációnál a nagyobb sűrűségű termékoldat alsó része a front haladási iránya szerint előrébb helyezkedik a felső részéhez viszonyítva. A megkötés mértékének növelésével, ahol a karboxilátkoncentráció legalább 26,2 mM, az imént leírtakkal ellentétes irányú konvekció fellépését tapasztaljuk, mely a front ellenkező irányú megdőlésében nyilvánul meg a 31. (c) és 32. (c) ábrán látható módon, vagyis ezen utóbbi esetben a termékoldat alsó része marad le.



37. ábra. Az oldalirányban haladó reakciófront függőleges és megdőlt állását szemléltető vázlatos rajz, ahol R a reaktáns-, és T a termékoldatot jelöli.

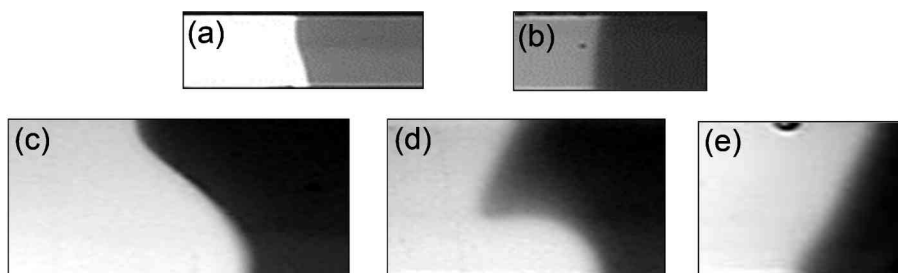
Ezen ellentétes irányú közegmozgás létrejött a reakció során nemmonoton sűrűségváltozás kialakulására enged következtetni annak ellenére, hogy a reakció teljes mértékű lejátszódása után a termékoldatok mindvégig nagyobb sűrűségűnek mutatkoztak a reaktánsok sűrűségénél, (lásd a 7. táblázatot).

8. táblázat. A frontsebesség változása a növekvő Na-Pa mennyiségének hatására $a = 0,4$ mm és $a = 0,8$ mm résvastagság esetén.

[Na-Pa] / mM	v / cm h ⁻¹	
	$a = 0,4$ mm	$a = 0,8$ mm
22,5	$8,36 \pm 0,01$	$9,65 \pm 0,01$
25,0	$4,54 \pm 0,01$	$4,72 \pm 0,01$
26,2	$3,20 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0,01$

5.3.3. A reakciófront oldalirányú vizsgálata

A front dőlésének pontosabb és érthetőbb vizsgálata érdekében a szokásos Hele-Shaw cella helyett olyan reakcióedényben tanulmányoztuk a frontviselkedést, ahol oldalirányból rálátásunk nyílt a frontok alakváltozására. Ennek megvalósításához az alkalmazott vízszintes reakciótér szélességét a korábbi 20 cm-ről 1 mm-re csökkentettük, mely hatására értékelhető képeket nyerhettünk a reakciófront keresztmetszetéről. A 0,4 mm magassággal rendelkező oldatréteg esetén csak enyhe front dőlést tapasztaltunk a 38. (a) és 38. (b) ábrán látható módon, hasonlóan, mint a széles reakcióedényben füg-



38. ábra. A reakciófrontok oldalirányú fényképe különböző mértékű autokatalizátor megkötéseket alkalmazva. A Na-Pa koncentráció (a) 22,5 mM és (b) 25,0 mM 0,4 mm résvastagság esetén, valamint (c) 22,5 mM, (d) 25,0 mM és (e) 26,2 mM 0,8 mm résvastagságnál. A sötét rész a reaktánsoldatot míg a világos a termékoldatot jelöli. A bemutatott reakciófrontok balról jobbra haladnak.

gőleges nézetből: 22,5 mM megkötés esetén a termékoldat az alsó edényfalon a front haladási iránya szerint előrébb helyezkedik, mint a felsőn, a nagyobb polimerkoncentrációknál pedig fordítva. Az edénymagasságot 0,8 mm-re növelve hasonló, bár nagyobb mértékű, a 38. (c) és 38. (e) ábrán bemutatott döléseket figyelhetünk meg. A 38. (d) ábrán látható átmeneti zónában nem jön létre állandó stabil frontszerkezet és a front geometriája az előzőekhez képest bonyolultabbá válik. Ugyanezen összetétel szerinti reaktánsoldatban haladó front fényképe széles Hele-Shaw edényben, felülnézeti irányból a 32. (b) ábrán vehető szemügyre.

5.3.4. A nemmonoton sűrűségváltozás

A fellépő frontinstabilitás a rendszerben uralkodó összetett diffúziós viszonyok következtében létrejövő konvekció, a reakciófront haladási iránya szerinti nemmonoton oldat-sűrűségváltozás hidrodinamikai hatására vezethető vissza. Mivel a reakció során keletkező hő okozta sűrűségváltozás mértéke elhanyagolható, feltehetőleg az oldott anyagok eltérő diffúziós viszonya, illetve ennek következtében a front közelében fellépő, jelentős mértékben eltérő anyagáramok okozzák a reakció során fellépő nemmonoton sűrűségváltozást. Ennek igazolására a rendszerben jelenlévő néhány anyag diffúzióállandóját, mint például a brómfenolkék indikátor vagy a Pe, Pópity-Tóth Éva kutatócsoportunkban PFGSE ^1H -NMR (pulsed field gradient spin echo) technikával meghatározta, mely adatok a 9. táblázatban találhatóak. A mérésekhez olyan oldatokat készítettek, melyek a fent említett anyagokon kívül acetátionokat is tartalmaztak, modellezve ezzel a polimerláncban nem kötött karboxilátcsoportot hordozó monomeregységet. Az oldatok pH-ját a reaktáns- és a termékoldat pH értékére állították be. A kapott adatok szerint a részecskék diffúzióállandója a molekulatömeg növekedésével csökken. A sa-

9. táblázat. A PFGSE ^1H -NMR technikával meghatározott diffúzióállandók.

[Na-Pa] / mM	D / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	
	lúgos oldat	savas oldat
Acetát / esetsav	$(1,21 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(1,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$
Brómfenolkék	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
Poliakrilát / poliakrilsav	$(3,64 \pm 0,06) \cdot 10^{-7}$	$(3,57 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$

vas és bázikus oldatokban mérhető diffúzióállandók közötti különbség elhanyagolható, annak ellenére, hogy a két különböző pH értékkel rendelkező oldat viszkozitása közötti különbség 20 %. Mivel a gyorsabban diffundáló hidrogénion és a hozzá képest elhanyagolható mértékű diffúzióval rendelkező Pe diffúzióállandójának értéke közel állandó marad a különböző pH értékű oldatokban, vélhetően a diffúzióállandók egymáshoz képesti viszonya okozza a reakció során tapasztalt nemmonoton sűrűségváltozást.

5.3.5. Alternáló frontszerkezet

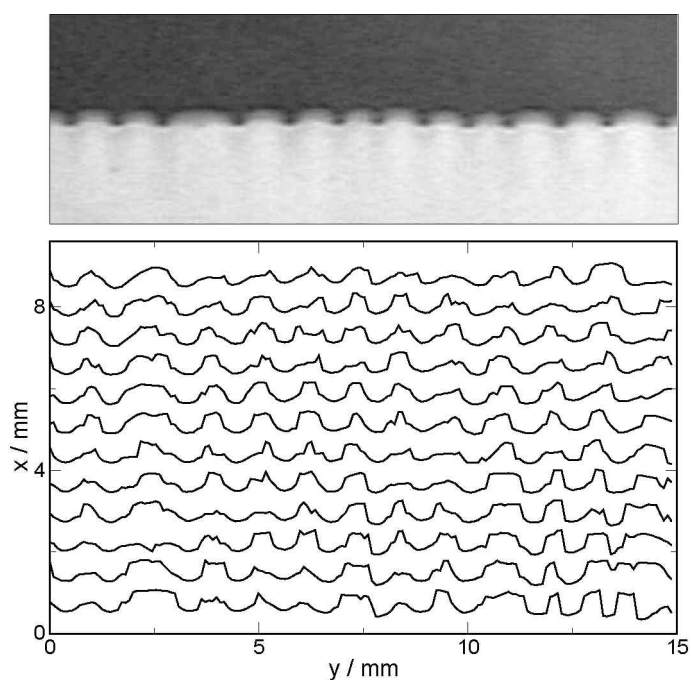
Ezen fejezetben a többszörösen összetett konvekció egy olyan különleges esetével foglalkozunk, ahol a vízszintes irányban haladó reakciófronton létrejövő mintázat az eddigiektől merőben eltérő viselkedést mutat. Az előző részben az alkalmazott kísérleti körülmények között, gondolok itt elsősorban a vízszintes reakcióedény résvastagságára és a Pe alkalmazott mennyiségén keresztül az autokatalizátor-megkötés mértékére, síkfrontot, illetve diszperziós görbével jól definiálható, a mintázatképződés kezdeti szakaszára jellemző, időben exponenciálisan növekvő amplitúdóval és hullámhosszal rendelkező frontviselkedést tapasztaltunk. A szóbanforgó 0,8 mm magasságú oldatrétegben, polymer által hordozott 25,0 mM karboxilátkoncentráció esetén létrejött mintázatképződést 1,0, illetve 2,0 mm résvastagsággal rendelkező Hele-Shaw cellában további vizsgálatoknak vetettük alá. Tapasztalataink szerint a vízszintes edény résvastagságának, azaz az oldatréteg magasságának 1 mm-re való növelésével a mintázat hullámhossza gyakorlatilag nem változik, a kísérleti hibákon belül 1,18 mm értéket vesz fel. A front fényképét és a frontpozíciókat a 39. ábra szemlélteti.

A résvastagság 2 mm-re való növelésével a hullámhossz 1,86 mm-re nő a frontviselkedés jelentős megváltozása mellett, ahol a mintázat állandósult jellegét egy térben és időben periódikusan váltakozó frontszerkezet váltja fel. A frontpozíciók, a 40. ábrán látható 60 s időközönkénti ábrázolása alapján megállapíthatjuk, hogy a frontszerkezet két szélső állapota közel 1 perces időközönként váltja egymást, ahol az y tengely mentén szabályosan ismétlődő cellák építik fel a frontvonalat. Körülbelül 1 perc időtartam elteltével a mintázat fél hullámhossznyi fáziseltolódást szenved. Az alternáló frontviselkedés részleteinek megértését könnyítvén, a frontpozíciókat a 41. ábrán látható módon időben sűrűbben ábrázolva megállapíthatjuk, a frontpozíciók a fázis szerinti

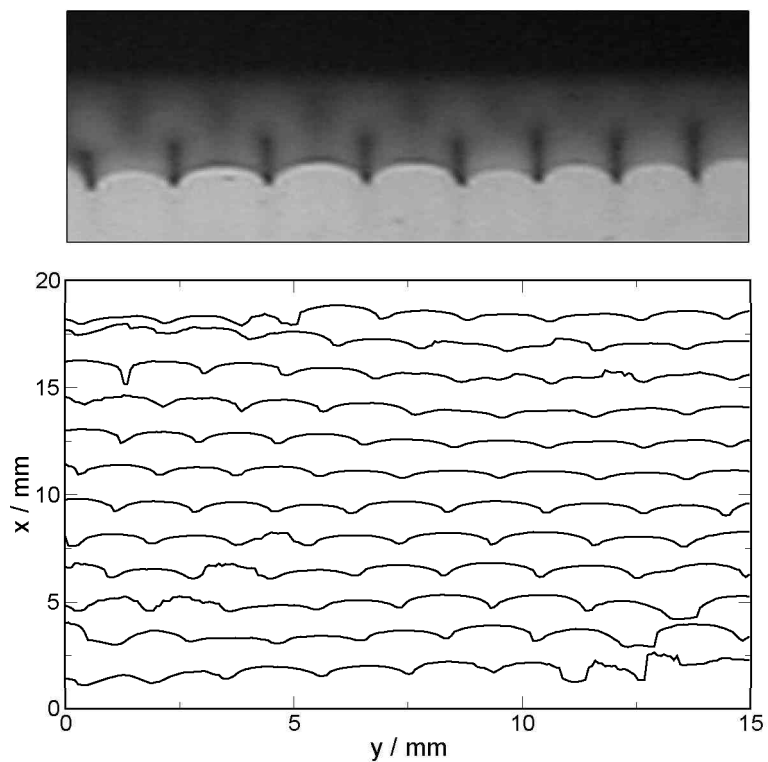
egyik szélső állapotukból ugrásszerűen a másik szélső állapotba térnek át. Ez az ugrás a frontpozíciók meghatározásának sajátossága miatt lép fel, ahol egy háromdimenziós rendszer kétdimenziós fekete-fehér képének fényintenzitás-változását használjuk a frontalak helyzetének definiálásához. Ennél nagyobb mértékben alkalmazva az autokatalizátor megkötését, jelen esetben 27,5 mM koncentrációjú karboxiláttartalom mellett a 42. ábrán látható állandósult frontviselkedést kapjuk. A háromféle szabályos, időben állandó mintázat alapján meghatározott autokorrelációs függvényeket a 43. ábra mutatja, melyek alapján megállapított jellemző átlagos hullámhosszakat a 10. táblázat foglalja össze, ahol az oszlopok a megkötés mértékét, a Hele-Shaw cella a résvastagságát és a mintázat hullámhosszát tartalmazzák.

10. táblázat. Az autokorrelációs függvényekből kapott hullámhosszak.

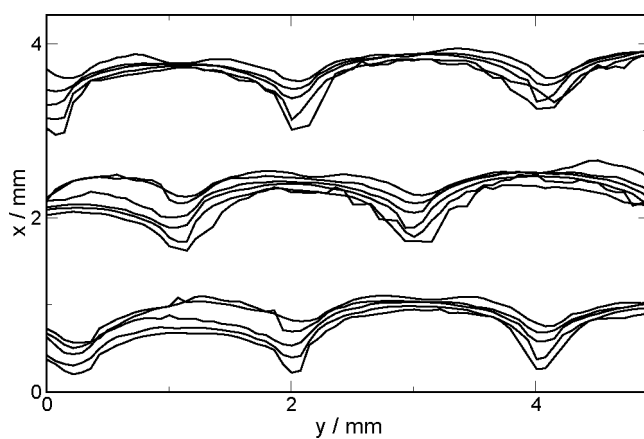
megkötés / mM	a / mm	λ_m / mm
25,0	1	1,18
25,0	2	1,86
27,5	2	0,85



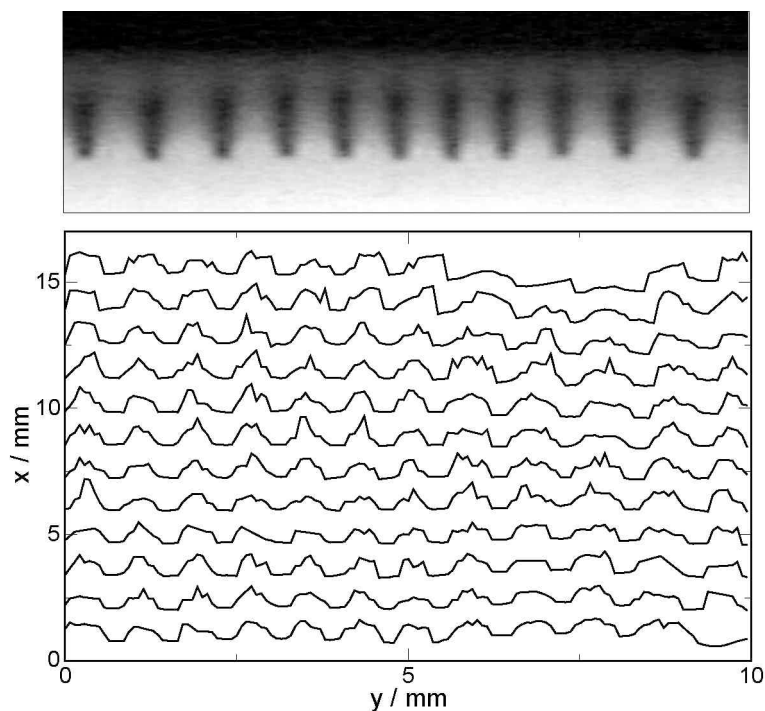
39. ábra. Vízszintes irányú 1 mm magasságú, 25,0 mM Na-Pa tartalmazó oldatrétegben haladó reakciófront fényképe az indítástól számított $t = 630$ s elteltével és a hozzá tartozó frontprofilok ábrázolása $\Delta t = 60$ s-onként.



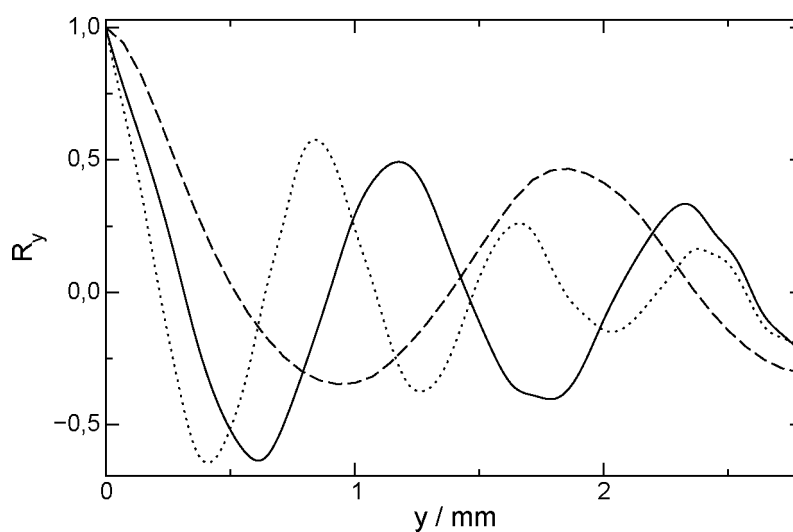
40. ábra. Vízszintes irányú 2 mm magasságú, 25,0 mM Na-Pa tartalmazó oldatrétegben haladó reakciófront fényképe az indítástól számított $t = 630$ s elteltével és a hozzá tartozó frontprofilok ábrázolása $\Delta t = 60$ s-onként.



41. ábra. A 40 ábra egy részletén lévő frontpozíciók időben sűrűbben történő ábrázolása, ahol a pozíciók közötti időkülönbség $\Delta t = 10$ s.



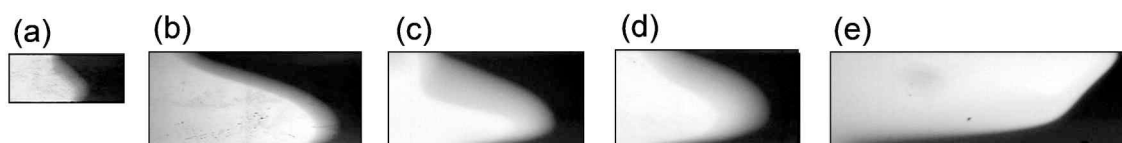
42. ábra. Vízszintes irányú 2 mm magasságú, 27,5 mM Na-Pa tartalmazó oldatrétegben haladó reakciófront fényképe az indítástól számított $t = 630$ s elteltével és a hozzá tartozó frontprofilok ábrázolása $\Delta t = 60$ s-onként.



43. ábra. A szabályos cellás szerkezettel rendelkező frontok alapján számolt auto-korrelációs függvények R_y ábrázolása, ahol a folytonos vonal 1,0 mm magasságú és 25,0 mM koncentrációjú, a szaggatott vonal 2,0 mm magasságú és 25,0 mM koncentrációjú valamint a pontozott vonal 2,0 mm magasságú és 27,5 mM koncentrációjú Na-Pa oldatrétegben haladó frontot jellemez.

5.3.6. A reakciófront oldalirányú vizsgálata

A vízszintes irányban haladó reakciófront – az autokatalizátor megkötése miatt fellépő frontsebesség csökkenés hatására, (előző szakasz 8. táblázat) – a függőleges irányhoz képest megdől oly módon, hogy az oldatréteg alsó részénél a termékoldat a front haladása szerint előrébb helyezkedik, mint az oldatréteg felső részénél, amint az a 44. (a-d) ábrán bemutatott, 25,0 - 27,5 mM karboxilátot tartalmazó oldatokban haladó frontokról készült oldalirányú fényképeken látható.

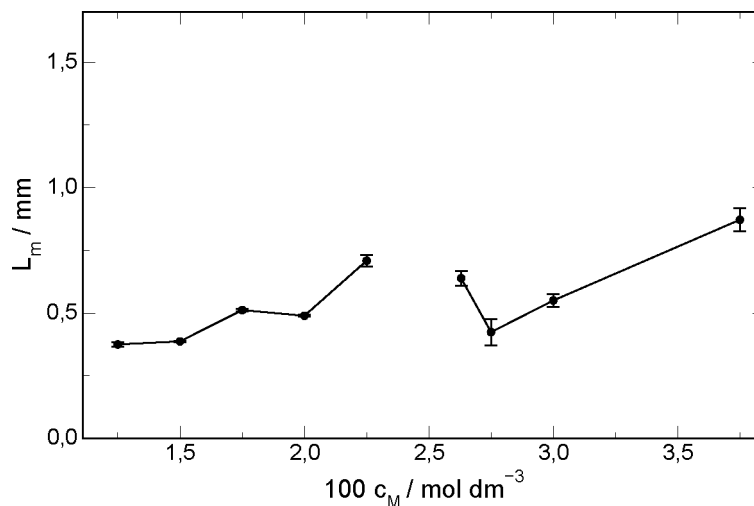


44. ábra. A reakciófrontok oldalirányú fényképe különböző mértékű autokatalizátor megkötéseket alkalmazva. A Na-Pa koncentráció (a) 25,0 mM 1,0 mm résvastagság esetén, valamint (b) 25,0 mM (c) 26,2 mM, (d) 27,5 mM és (e) 30,0 mM 2,0 mm résvastagságnál. A sötét rész a reaktánsoldatot, a világos a termékoldatot jelöli. A bemutatott reakciófrontok balról jobbra haladnak.

Az autokatalizátor megkötésének egy másik hatása, a reakció során fellépő frontsebesség csökkenésén túl, a front haladási irányában vett, a front közelében jellemző nemmonoton sűrűségváltozás, mely a 44. (e) ábrán feltüntetett, 30 mM karboxilátot tartalmazó oldatban haladó front esetében kellően nagymértékű ahhoz, hogy a front-hoz közeli kissűrűségű ³ zóna felfelé áramoljon, s így a felső reakcióedény-falon előrébb helyezkedjen, mint az alsón. A 25,0 - 30,0 mM karboxilátkoncentráció tartományban a reakció teljes mértékű lejátszódása során nyert termékoldat sűrűsége minden esetben nagyobb a reaktánsoldat sűrűségénél (ld. a 7. és 11. táblázatokat). Az oldatpárok közötti izoterm sűrűségkülönbség hasonló mértékű, mint a polimer nélküli rendszerekben mért $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ g / cm}^3$ izoterm sűrűségkülönbség (2. táblázat).

A 25 mM megkötéssel rendelkező reakció során felszabaduló hő okozta oldatmelegedés mértéke a legnagyobb, 2 mm réssel rendelkező Hele-Shaw cellában is csak 0,8 °C

³Az autokatalizátor nagyfokú megkötése miatt lelassult front, termékoldat felőli régiójában sűrűségcsökkenés lép fel, melyet dolgozatomban kissűrűségű zónának nevezek, ezen kissűrűségű oldatszegmensek az indikátor színváltozása miatt termékoldatnak látszanak. A kissűrűségű oldatzóna a sűrűsége mellett az összetételében sem egyezik a reakció teljes lejátszódása során keletkező valódi termékoldattal.



45. ábra. Az oldalirányú felvételek alapján számolt frontamplitúdó értékek ábrázolása az autokatalizátor reverzibilis megkötésére alkalmas Na-Pa koncentráció függvényében.

körüli értéket mutat. A reakciót kísérő sűrűségváltozás ezen melegedés miatti hőmérsékleti komponense $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ g / cm}^3$ -nek adódik, amely ugyan megközelíti az izoterm sűrűségváltozás abszolút értékét, de nem haladja azt meg. Ugyanezen mértékű megkötés esetén, 1 mm réssel rendelkező reakcióedényben a hőmérsékletváltozás $0,17 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra csökken, amely $4 \cdot 10^{-5} \text{ g / cm}^3$ mértékű sűrűségcsökkenést eredményez a rendszerben. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy nem a reakciót kísérő hőváltozás okozza a létrejövő mintázatokat, de hozzájárul azok felépítéséhez. Az oldalirányú felvételek alapján különböző Na-Pa koncentrációk mellett meghatároztuk a 2 mm magas oldatrétegben haladó állandósult frontok amplitúdóját. A kapott értékeket az ionos polimer oldatbéli mennyiségének függvényében ábrázolva a 45. ábrán látható görbét kapjuk, ahol az alkalmazott karboxilátcsoportok koncentrációja 1,25 mM-tól 3,75 mM-ig terjedő tartományon belül változik. Az 1,25 mM megkötés esetén a frontamplitúdó $0,38 \pm 0,01 \text{ mm}$ értéket vesz fel, vagyis ebben az esetben a front dőlése

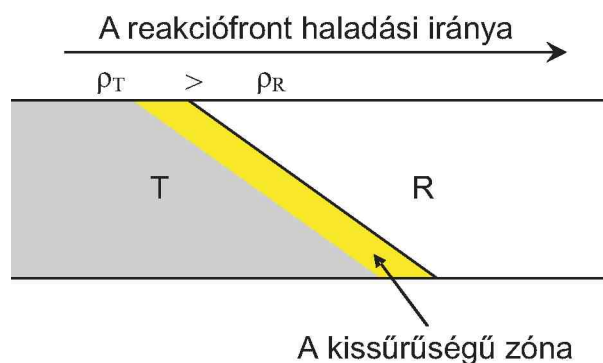
11. táblázat. A reaktáns és termékoldat sűrűsége különböző Na-Pa koncentrációk esetén.

[Na-Pa] / mM	$\rho / \text{g cm}^{-3}$		$\Delta\rho / \text{g cm}^{-3}$
	reaktáns	termék	
27,5	1,00110	1,00129	0,00019
30,0	1,00127	1,00145	0,00018

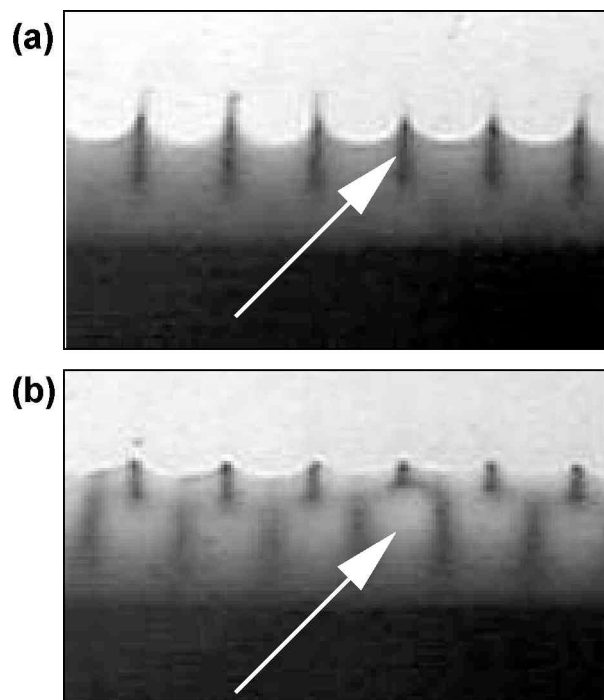
viszonylag kismértékű és a megkötés miatti frontsebességcsökkenés következtében jön létre. A megkötés mértékét növelve a frontamplitúdó egyre nagyobbá válik a lassuló front következtében a nagyobb sűrűségű termékoldat egyre inkább érvényesülő hatása miatt, míg a 25 mM megkötés körüli értéknél helyi maximum jelenik meg a görbén, melyhez tartozó pont nem határozható meg a front állandó alakváltozása miatt. A maximum után átmenetileg csökken a frontamplitúdó értéke ami a front közelében jelentkező – az előző fejezetben bemutatott – nemmonoton sűrűségváltozás miatt következik be. Ebben a 25,0-től 27,5 mM-ig terjedő megkötési tartományban a fronthoz közeli térrészben már elegendő mennyiségű kissűrűségű oldat keletkezik ahhoz, hogy az felfelé áramolva csökkentse a frontamplitúdó értékét. A 27,5 mM-nál nagyobb megkötések esetén a felfelé áramló kissűrűségű oldat vastagsága már oly méreteket ölt, mely teljes mértékben elfedi a fronttól távolabb eső nagysűrűségű valódi termékoldat fronttorzító hatását. Ezen nagy megkötési értékek esetében a nemmonoton sűrűségváltozás a front ellenkező irányú megdőlését okozza ahhoz képest, mint amit a kisebb karboxilátkoncentrációknál tapasztalt frontsebesség-csökkenés idézett elő.

5.3.7. Az alternáló frontszerkezet értelmezése

Vízszintes és széles reakcióedényben 25,0 mM karboxilátot tartalmazó, 2 mm magaságú oldatrétegben látott alternáló frontszerkezet magyarázata a reakciófront mentén kialakuló, a 46. ábrán vázolt kissűrűségű oldatréteg létrejöttével valószínűsíthető. A fronttól távol eső nagyobb sűrűségű termékoldat hatása miatt a front megdől úgy, hogy



46. ábra. A front mentén kialakuló kissűrűségű zóna elhelyezkedését szemléltető vázlatos rajz, ahol R a reaktáns-, és T a termékoldatot jelöli.



47. ábra. A 2 mm résvastagságú 25,0 mM Na-Pa tartalmú vízszintes oldatban haladó reakciófronton megjelenő cellák közötti térrészben lefelé áramló nagysűrűségű reaktánsoldat látható az (a) ábrán a nyíllal jelölt helyen és a már meglévő cellák közötti térrész előtt kialakuló cellakezdemények a (b) ábra nyíllal jelölt helyén.

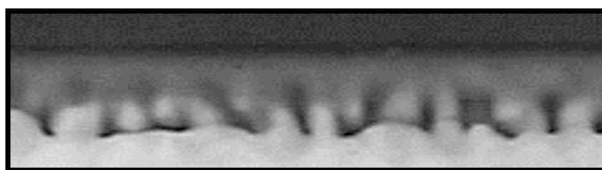
az alsó része, annak haladási iránya szerint előrébb helyezkedik. A reaktánsoldathoz közel eső termékoldat vékony rétegének sűrűsége viszont kisebb, mint a környező oldatoké, ezért konvekció lép fel, mely során ez a kissűrűségű, vékony oldatréteg a nagyobb sűrűségű termékoldat felületéről részben leválva, a hidrodinamika törvényeinek megfelelően felfelé áramlik, miközben kisebb egységekre, cellákra tagolódik a 40. ábrán látható módon. A felfelé törekvő, s a lejártszódó reakció következtében egyre nagyobb méretűre duzzadó cellák közötti térrészben a nagyobb sűrűségű reaktánsoldat lefelé áramlik a 47. (a) ábrán a nyíllal jelölt helyen, miközben a csupaszon maradt nagysűrűségű termékoldat újratermeli a kisebb sűrűségű vékony termékoldatréteget, amely már nem sík alakú, mint kezdetben, hanem magasabb és alacsonyabb részekkel jellemezhető hullámos szerkezet a korábban említett lefelé áramló reaktánsoldat miatt, amely lemaradásra készteti a felfelé áramló termékoldat front előtti részét. A hullámhegyek közvetlenül a lefelé irányban történő áramlással szemben, vagyis térben a már meglévő cellák közötti rész előtt alakulnak ki, melyet a 47. (b) ábra szemléltet, s ezek a

hullámhegyek a következő feláramló kissűrűségű oldatszegmensek kiindulópontjai. Ily módon az egymást követő, cellás szerkezetet alkotó frontfelületek fél hullámhossznyi fáziseltolódást szenvednek. A feláramló cellák elérve a felső reakcióedény-falat hirtelen kivilágosodást okoznak a felvételen, mely a reakciófront térbeli ugrásának érzetét kelti.

5.3.8. Az állandósult frontszerkezet értelmezése

A 2 mm magasságú oldatban 27,5 mM értékre növelve a polimer által hordozott karboxilátcsoportok koncentrációját, időben állandó mintázatot figyelhetünk meg a 42. ábrán látható módon, melynek hullámhossza 0,85 mm-re, azaz közel felére csökken, a korábbi 25,0 mM megkötésű rendszerben létrejött mintázat 1,86 mm hullámhosszához képest. Ez az állandósult, nagyobb hullámszámú frontalak létrejötte úgy értelmezhető, mintha a megkötés növelésének hatására az alternáló frontszerkezet két szélső állapota, térben egymásra szuperponálódva, együttesen alakítaná ki a megfigyelhető mintázatot. A megkötés mértékének növelésével, a reakció során fellépő nem-monoton sűrűségváltozást okozó kisebb sűrűségű termékoldatréteg vastagsága nő, s feltehetően a sűrűsége csökken. Kellő mértékű megkötés esetén, jelen esetben 27,5 mM karboxilátkoncentrációnál a kissűrűségű zóna vastagsága elér egy olyan értéket, amikor a cellákra szakadó oldat a feláramlás során a reakcióedény felső falát elérve kitölti a teljes edénymagasságot, azaz a cellák a reakcióedény tetejétől annak aljáig érnek, s nem marad csupaszon a nagysűrűségű termékoldat alsó része, mint ahogyan azt a 25,0 mM megkötésű rendszer esetében leírtuk. Ennek következtében a cellák közötti térrészben lefelé irányban áramló nagyobb sűrűségű reaktánsoldat nem biztosít kellő mennyiségű kissűrűségű oldat többletet a front előtt a szomszédos cellák közötti térrészben, amelyek a következő feláramlási szakaszban a kialakuló cellák kiindulópontjai lehetnének. Ehelyett a feláramló kissűrűségű oldat alsó részei, a front előtt a cellák irányában összpontosulnak folytonos feláramlást eredményezve, s térben állandósult frontalakzatot hozva létre. Az itt bemutatott mintázatviselkedések létrejöttének két feltétele van. Egyik az, hogy az autokatalizátor megkötést oly mértékben kell alkalmaznunk, hogy a vízszintesen haladó front függőleges irányban megdőljön. Másik feltétel, hogy a megkötés következtében keletkező kissűrűségű oldatréteg vastagságának el kell érnie

egy olyan értéket, amely elegendő a közegmozgás függőleges irányú beindulásához. A két feltétel mind a 25,0 mM mind a 27,5 mM autokatalizátor megkötéssel rendelkező mintázatképződés esetén teljesül. Az alternáló szerkezetet mutató rendszerben a kisebb sűrűségű termékoldatréteg vastagsága 2 mm magasságú reakcióedényben kellően vékony ahhoz, hogy a feláramlása során, közel teljes mértékben leváljon a nagyobb sűrűségű termékoldatról, megteremtve ezzel annak lehetőségét, hogy a következő feláramlási szakaszban az adott irányban cellahatárvonal alakuljon ki. A 27,5 mM megkötésű rendszerben megfigyelhető, időben állandó szerkezettel jellemezhető frontok esetén a kissűrűségű zóna vastagsága már nem eléggé vékony ahhoz, hogy a szóbanforgó oldatréteg a feláramlása során teljes mértékben leváljon a mögötte helyezkedő nagysűrűségű termékoldatról. Ily módon a feláramló cellák teljes egészében kitöltik a rendelkezésre álló reakcióedény-magasságot, gátolva ezzel a függőleges irányú konvekció időbeli szakaszokra tagolódását s ezen keresztül a front haladási irányában a cellahatárvonalak előtti cellacsúcsok keletkezését, azaz az alternáló frontviselkedés létrejöttét. Az fentiekben leírt mintázattípusok 25,0 mM és 27,5 mM karboxilátkoncentráció alkalmazásával kerültek tanulmányozásra. A két megkötési érték közötti, 26,2 mM karboxilátkoncentráció esetén nem alakul ki szabályos frontszerkezet 2 mm magasságú oldatrétegben amint az a 48. ábrán látható, ugyanis ezen kísérleti körülmények között a kissűrűségű oldat már túl vastag ahhoz, hogy teljes mértékben leváljon a nagysűrűségű termékoldatról, de ahhoz még nem eléggé vastag, hogy teljes magasságában kitöltse a vízszintes reakcióedényt. Ennek eredményeként a rendszer 26,2 mM karboxiláttartalom esetén kaotikus viselkedést mutat.



48. ábra. Vízszintes irányú 2 mm magasságú, 26,2 mM Na-Pa-ot tartalmazó oldatrétegben haladó reakciófront fényképe az indítástól számított $t = 870$ s elteltével.

6. Összefoglalás

Térbeli mintázatok egyik legegyszerűbb megnyilvánulási formája a kémiai front, mely autokatalitikus reakciók lejátszódása során jön létre. Kémiai frontnak nevezzük azt a határfelületet, mely az autokatalitikus reakciók reaktáns és termékoldatát egymástól elválasztja. A két különböző anyagi összetételű folyadék sűrűsége természetesen különbözik egymástól. Felállítható olyan térbeli elrendeződés ahol a reakció lejátszódása során a nehezebb oldat helyezkedik felül, így a rendszer hidrodinamikailag instabillá válik, melynek következtében konvekció lép fel az oldatban, a front cellás mintázattá eredményezve. Ezen rendszerbeli instabilitást laterális instabilitásnak nevezzük, mely létrejöhet hidrodinamikailag stabil rendszerben is, ahol a reaktánsok és a termékek fluxusa közötti különbség szintén a front cellásodását idézheti elő, amennyiben az autokatalizátor bruttó sebességi egyenletben szereplő részrendje nagyobb egynél. Munkámban főként a konvektív instabilitás jelenségével foglalkozom, ahol a különböző polimerek közegmozgásra és diffúzióra gyakorolt hatását vizsgáltuk a klorit és tetrati-onát közötti savkatalizált reakcióban.

A reaktáns és termékoldat viszkozitásának módosítására a vizsgált anyagok közül a poliakrilamid bizonyult a legmegfelelőbbnek, miután bebizonyosodott, a glikol részt vesz a reakcióban, a glicerín pedig nemkívánatos mértékben módosítja a reaktáns és termékoldat sűrűségét. A polimeroldat ugyan megnövelte némiképp a két oldat sűrűségét, de az egymáshoz képesti sűrűségkülönbség értéke hasonlóan adódott mint a polimer nélküli oldatok esetén tapasztalt sűrűségkülönbség. A viszkozitás ezen autokatalitikus reakcióban történő vizsgálatát, először a frontsebességre gyakorolt hatásán keresztül közelítettük meg, ahol bebizonyosodott a növekvő oldatviszkozitás, az elméleti megfontolásoknak megfelelően csökkenő frontsebességet eredményez. A Hele-Shaw cella a reakciófront kétdimenziós megfigyelésére alkalmas reakcióedény, melyben különböző oldatviszkozítások mellett lejátszva a reakciót, megfigyelhettük, hogyan befolyásolja a növekvő oldatviszkozitás a lefelé irányban haladó frontokon képződő mintázat felépítését és viselkedését. A mennyiségi kiértékelésekhez használt diszperziós görbék alapján megállapíthatjuk, a viszkozitás növekedtével, a lineáris szakaszban jelentősen csökken a mintázat felépítésében résztvevő perturbációk növekedési együtthatója, míg

a hullámszámuk csak kismértékben. A mintázat hosszútávú viselkedése során kimutatuk, viszkozitásnövelő anyag nélkül 1 cm széles reakcióedényben egy aszimmetrikus ujj képződik. Az edény szélességének 2 cm-re való növelésével a frontalakzat felhasadását írtuk le.

A reaktánsoldat viszkozitását közel duplájára növelve, 1 cm széles edényben egyetlen aszimmetrikus cella képződik, míg ugyanez 2 cm szélességűben szimmetrikus alakot ölt. Tovább növelve a reakcióedény szélességét a front többszörös tagolódását tapasztaljuk. Keveredési távolsággal jellemezve a hosszútávú mintázatviselkedést, a reakcióedény szélességének növekedésével egyre több idő szükséges az állandósult frontalakzat létrejöttéhez, melyeknek a jellemző állandósult frontamplitúdója szintén nő az edényszélesség növelésével, állandó oldatviszkózitással rendelkező rendszereket tekintve. A 2 cm-nél szélesebb edényekben nem áll be állandó értékre a front legelőrehaladottabb és legelmaradottabb része közötti különbség. A frontot alkotó hullámok átlagos számát illetően, szintén az állandó értékre való törekvés figyelhető meg. A reakció indítását követő hullámok átlagos számának nagy ingadozását az eredetileg síkfront mintázattá való alakulásának folyamata során kialakuló apró perturbációk nagy száma okozza, melyek a front előrehaladtával folyamatosan nagyobb ujjakká egyesülnek, csökkentve ezzel a hullámok átlagos számát és növelve a frontamplitúdót. 2 cm széles, illetve annál keskenyebb edényekben egycellás szerkezet alakul ki, míg szélesebb reakcióedényben a kezdeti kisebb cellák egyesülését a nagyobbak felhasadása követi, melynek köszönhetően nem állandósul a hullámok átlagos számának az értéke, úgy mint a keskenyebb edényekben tapasztalt mintázatok esetében. A viszkozitásnövelés a diszperziós görbén jelentős változásokat okoz, míg a hosszútávú viselkedés során csak enyhe módosulásokat találunk.

Az eredeti oldatéhoz képest négyszeresére növelve a kiindulási viszkozitást, még 2,4 cm széles edényben is egycellás, időben állandó, habár aszimmetrikus szerkezet alakul ki. 3 cm széles edényben a cellafelhasadás kisebb mértékű az ugyanilyen reakcióedényben vizsgált, de alacsonyabb viszkozitású oldatok esetében tapasztalt cellafelhasadáshoz képest. A frontamplitúdó nem áll be állandó értékre, a kialakuló egycellás szerkezet nem stabil a felhasadások során keletkező új és az egyesülések miatt eltűnő régebbi cellák következtében. Jelen viszkozitású rendszerben az edény szélességét

1-ről 2 cm-re növelve a hullámok átlagos számának állandósulásához körülbelül négyszer több idő szükséges. 3 cm széles edényben a hullámok átlagos száma a kisebb viszkozitású oldatokban keletkező mintázatokhoz hasonlóan nem állandósul az egy nagyobb méretű és hullámhosszú cellára épülő kisebb méretű és hullámhosszú cellák miatt.

Polielektrolit frontviselkedésre gyakorolt hatásának vizsgálatához a reaktánsoldathoz olyan bázikus polimert adtunk, mely az oldatviszkózitás megnövelése mellett, reverzibilis módon képes a reakcióban keletkező autokatalizátor megkötésére. A diffúzív mintázatképződéshez szükségesnél kisebb koncentrációtartományban alkalmazva a polimert, lefelé haladó frontok esetén mintázatképződést tapasztaltunk. A fellépő Rayleigh-Taylor instabilitás oka a reakció során fellépő nagyságrendnyi oldatviszkózitáscsökkenés, mely részben a protonálódó polimer ionos tulajdonságai megváltozásának következtében fellépő konformációváltozására vezethető vissza. Hasonló viszkozitásértéket állítva be a reakció szempontjából olyan, inertnek mondható poliakrilamid-oldattal, mely nem képes a hidrogénion megkötésére, a mintázatképződés elmarad, akárcsak a viszkozitás korábbiakhoz fogható megváltozása is.

A frontok viselkedését diszperziós görbékkel írtuk le. A három térbeli irányban indított poliakrilamidot tartalmazó reakciók frontjai stabilnak mutatkoznak. A diszperziós görbék pontjai szinte kivétel nélkül a negatív növekedési együtthatók tartományába esnek, mely a reakciófront stabil mivoltát jelenti. A lefelé haladó frontot leíró diszperziós görbe egy pontja, közepes hullámszámértéknél kismértékű pozitív növekedési együtthatóval rendelkezik, mely a fronton megjelenő lassan növekvő perturbációkat jelent. Ezen közegáramlás azonban oly kismértékű, hogy az általunk vizsgált méret és időtartamban nem tud makroszkópikus frontelváltozásokat okozni. Kisebb hullámszámértéknél, ugyanezen diszperziós görbén lévő negatív növekedési együtthatók a reakció során fellépő hőmérsékletnövekedés mintázatképződésre gyakorolt stabilizáló hatását igazolják.

Polielektrolit oldatban a tér három irányában haladó reakciófrontok mennyiségi leírása során kapott diszperziós görbékből kitűnik, a lefelé irányban haladó front perturbációinak növekedési együtthatói körülbelül egy nagyságrenddel nagyobb értékeket képviselnek mint az ugyanilyen körülmények között vizsgált poliakrilamid-oldatban haladó frontokhoz tartozó növekedési együtthatók. A vízszintes és felfelé irányban haladó frontok a reakció során megőrizték sík alakjukat.

A polielektrolit reakció során történő viszkozitásváltozását további vizsgálatoknak alávetve tapasztaltuk, a pH változás nem az egyedüli hatás mely a reaktánsoldat viszkozitástulajdonságait megváltoztatja, ugyanis a polielektrolit különböző pH-jú vizes oldatainak viszkozitásértékeit meghatározva, a pH függvényében nagyobb változásokat tapasztalunk mintha ugyanezt víz helyett reaktánsoldatban mérnénk. A reakció során történő ionos környezet változása ugyancsak hat a polielektrolit viszkozítására, mely a pH változással együttesen alakítja ki azokat a körülményeket, melyek a polielektrolittal kölcsönhatva szolgáltatják az eredő oldatviszkozitást.

Vízszintes helyzetű 0,4 mm réssel rendelkező reakcióedényben haladó frontokra a nátrium-poliakrilát hatásvizsgálata során megállapítottuk azt a polimer mennyiséget mely hatására diffúzív instabilitás lép fel, a front cellás tagolódását eredményezve. Ennél kisebb mértékű megkötések esetén a front megőrzi sík alakját. Vastagabb, 0,8 mm résű reakcióedényben lejátszatva ugyanezen reakciókat, a diffúzív instabilitás létrejötténél kisebb autokatalizátor megkötés esetén a front cellásodását figyeltük meg, mely hullámszerkezet hossz- és időskálája jelentősen eltér a diffúzív mintázatétól. Ezen újszerű hullámos szerkezet néhány perc alatt feltűnik és hullámhossza az egy millimétert is alig haladja meg, míg a diffúzív mintázat kialakulásának ideje órás nagyságrendű, és hullámhossza körülbelül háromszorosa az előzőnek. A kétféle mintázatképződéshez szükséges polimerkoncentrációnak létezik egy olyan köztes tartománya, ahol egyik mintázat sem alakul ki és a front a reakció során mindvégig megőrzi sík alakját, mely igazolja a kisebb hullámhosszúsággal rendelkező mintázat létrejötté nem diffúzív instabilitásra vezethető vissza, hanem konvekció eredetű, mely az oldatréteg-vastagság megnövelésének hatására alakul ki.

A reakció során termelődő hő elhanyagolható mértékű oldatbéli hőmérsékletemelkedést okoz, mely az oldatsűrűséget is csak elhanyagolható mértékben változtatja meg, ugyanis a kémiai összetételváltozás okozta sűrűségváltozás egy nagyságrenddel meghaladja a hőmérsékleti sűrűségváltozást. A reakció során kialakuló termékoldat sűrűsége nagyobb mint a reaktánsoldaté. Ezen sűrűségkülönbség a front függőleges iránnyal bezárt szögét megváltoztatja úgy, hogy a front haladási iránya szerint a termékoldat alsó része előrébb helyezkedik mint a felső. Ez a dőlési szög a megkötés nélküli rendszerekben kismértékű a reakciófront viszonylag nagy sebessége miatt. A megkötés mértékének

növelésével a dőlési szög egyre nagyobb értéket vesz fel, majd bizonyos polimerkoncentráció felett a front ellenkező irányú dőlését tapasztaljuk, ami a front haladása szerint a termékoldat alsó részének lemaradását jelenti. Ezen ellenkező irányú dőlés a reakció során fellépő nemmonoton sűrűségváltozás miatt alakul ki. Az egyik és másik irányba való frontdőléshez tartozó karboxilátkoncentráció közötti megkötési értéknél alakul ki a konvektív mintázat. A front dőlési irányait az oldali rálátást biztosító kísérletekkel is igazoltuk.

A diffúzióállandók mérése kimutatta, a részecskék diffúzióállandója a molekulatömeg növekedtével csökken. A gyorsabban diffundáló hidrogénion és a hozzá képest elhanyagolható mértékű diffúzióval rendelkező polielektrolit diffúzióállandójának értéke közel állandó marad a különböző pH értékű oldatokban, mely alapján feltételezhetjük a diffúzióállandók egymáshoz képesti viszonya okozza a reakció során tapasztalt nemmonoton sűrűségváltozást.

A tapasztalt konvektív mintázatképződés részletesebb kivizsgálása érdekében, vastagabb reakcióedényekben is lejátszatva a reakciót, 1 mm réssel rendelkező Hele-Shaw cella esetében nem tapasztaltunk jelentős változást. A képződő mintázat hullámhossza és kialakulási ideje hasonló marad a 0,8 mm vékony edényben tapasztalt mintázathoz. 2 mm-re növelve az edény résvastagságát, a mintázat felépítése drámai mértékben megváltozik, mely a hullámhossz másfélszeresére való növekedésén túl, legfőképp a mintázat szerkezetbeli megváltozását érinti, ugyanis nem jelentkezik állandó cellás szerkezet mint a korábbi esetekben, hanem a fonthullámzat egyenlő időközönként a haladási irányára merőleges vízszintes irányban fél fáziseltolódást szenved, mely jelenség végigkíséri a frontnak a reakcióedényen való teljes végigvonulását. Ezen vastagabb rés esetében, a nagyobb megkötésű rendszerekben tapasztalt frontviselkedéseket is leírtuk, ahol a karboxilátkoncentráció növekedése során az alternáló frontszerkezet kaotikus viselkedésre váltott, majd a megkötés további növelésével újra szabályos frontalakzatot kaptunk, bár ezen utóbbi esetben az alternáló viselkedés nem jelentkezett, helyette állandó, az alternáló mintázathoz képest fele akkora hullámhosszal rendelkező mintázat alakult ki.

A nátrium-poliakrilát tartalom miatti, reakció során fellépő nemmonoton sűrűségváltozás a vízszintes edény résvastagságának növekedtével a közegáramlás beindulását

okozza, mely mintázatképződéshez vezet. A sűrűségváltozás ezen megnyilvánulási formája és az edénymagasság kombinációja különféle mintázatokat eredményez, attól függően, hogy a front közelében kialakuló kisebb sűrűségű, felfelé áramló termékoldatrész vastagsága hogyan viszonyul a reakcióedény magasságához.

Ezen vastagabb edényekben a reakciót kísérő hőmérsékletváltozás már nem hanyagolható el mint a vékonyabb edények esetében, de abszolút értéke nem haladja meg a kémiai összetételváltozás okozta sűrűségváltozás abszolút értékét, ami azt jelenti, nem a reakció során felszabaduló hő okozza a mintázatképződést, de hozzájárul annak kialakításához.

7. Summary

One of the simplest forms of spatial patterns is the chemical front, which may form in autocatalytic reactions. An interface is termed as chemical front when it separates the reactant and product phases of autocatalytic reactions. The densities of the two liquids of different compositions are inherently different. An experimental setup can be established in which the denser solution is situated above the other. Therefore, the system becomes hydrodynamically unstable, due to which convection occurs in the solution resulting in a cellular pattern over the front. This phenomenon is also referred to as lateral instability, which can occur in a hydrodynamically stable system as well: the difference between the flux of reactants and products can generate cellular patterns if the order with respect to the autocatalyst in the full rate equation is greater than one.

The present thesis focuses on the phenomenon of convective instability. Specifically, the effect of different polymers on the fluid motion and diffusion was studied in the acid catalyzed reaction between chlorite and tetrionate ions. Among the materials studied, poly(acrylamide) proved to be the most feasible for the modification of viscosities as ethylene glycol was found to participate in the reaction, while glycerine changed the densities of the reactant and product solutions to an undesired extent. Although the polymer solution has also slightly increased the density of the two solutions, their relative density difference was similar to that of the original, polymer-free solutions. We have approached the effect of viscosity on autocatalytic reactions by studying the front propagation. These studies proved that increasing viscosity—in accordance with theoretical considerations—resulted in decreasing front velocity.

The Hele-Shaw cell is a vessel ideal for the two-dimensional observation of the reaction front, by which the influence of increasing solution viscosity on the structure and behavior of fronts propagating downwards could be monitored. Based on the dispersion curves used for quantitative analysis, it is established that the growth rate of perturbations taking part in the evolution of the pattern decreases significantly in the linear region with increasing viscosity, while their wavenumber exhibits only a slight decrease. Upon studying the long-range behavior of patterns it was shown that an

asymmetric finger formed in a 1 cm wide reaction vessel, while the front pattern was split at a width of 2 cm. An almost twofold increase of the viscosity of the reactant solution in a 1 cm wide vessel yields a single, asymmetric cell, which becomes symmetric at 2 cm width. A further increase of the width of the reaction vessel results in multiple segmentation of the front. Characterizing the long-range pattern behavior by the mixing length, the wider reaction vessels require more and more time for the formation of steady front pattern, the steady mixing length of which also increases with the width of the vessel at constant viscosity. The distance in the direction of propagation between forward most and backward most part of the front does not reach a steady value for vessels wider than 2 cm. Regarding the average number of waves constituting the front, a tendency for reaching a constant value is also observed. The large fluctuation of the average number of waves formed upon starting the reaction is caused by the large number of tiny perturbations formed during the transformation of the originally planar front to a pattern. These waves fuse together upon the progression of the front to larger ones, decreasing thereby the average number of waves and increasing the mixing length. A single-cell structure forms in 2-cm vessels or in narrower ones, while the fusion of originally smaller cells is followed by the splitting of larger ones in wider reaction vessels. Because of this, the average number of waves does not stabilize unlike for the patterns observed in narrower vessels. The increase of viscosity causes significant changes in the dispersion curve, while only slight modifications were found for the long-range behavior. In case the original viscosity was increased fourfold, a steady, though asymmetric structure formed even in a 2.4 cm wide vessel. In a 3 cm vessel, the splitting of the cell is smaller than that observed for the solutions of lower viscosities in the same reaction vessel. The mixing length is not stabilized at a constant value, and the single-cell structure is not stable because of the newly forming and older, disappearing cells. In the present system of the specified viscosity, the increase of the width of the vessel from 1 cm to 2 cm, the average number of waves stabilizes in ca. four times longer. The average number of waves in a 3 cm wide vessel does not stabilize, similarly to the solutions of lower viscosities.

For the study of the effect of polyelectrolyte on the behavior of fronts, a basic polymer was added to the reactant solution, which is capable for reversible binding of the

autocatalyst. Applying the polymer in a concentration range smaller than that required for diffusive pattern formation, pattern formation was observed for fronts propagating downwards. This is the so-called Rayleigh-Taylor instability, and this occurs because of a one magnitude-scale decrease in the solution viscosity, which is partly derived from the conformation change originating from the change in the charged state of the ionic polymer during protonation. The pattern formation and the viscosity change do not occur when a neutral polymer, poly(acrylamide) is used to set a similar viscosity value. The behavior of fronts was characterized by dispersion curves. The reaction fronts propagating towards the three spational directions (up, down and horizontal) were found to be stable. The data of the dispersion curves fall within the region of negative growth coefficients almost without exceptions, which implies that the reaction front is stable. One of the data points of the dispersion curve of the front propagating downwards possesses a small positive growth coefficient at a medium wavelength value, which refers to slowly increasing perturbations over the front. Nevertheless, such a fluid motion is so slight that it cannot cause macroscopic change in the front in the studied size and time interval. Negative growth coefficients are observed at lower wavenumbers of the dispersion curve, which prove the stabilizing effect of temperature increase on the pattern formation. It is clearly seen from the dispersion curves in polyelectrolyte solution that the growth coefficients of perturbations in the downward propagating front have approximately one magnitude larger values than those belonging to the fronts in poly(acrylamide) solutions studied in identical conditions. The fronts propagating horizontally and upward conserved their planar shape in the course of the reaction.

The change of viscosity upon reaction in polyelectrolyte solution was further studied and it was revealed that pH effect was not the only responsible one for changing the viscosity of the reactant solution. This was concluded because larger pH-induced changes in the viscosities were found for the aqueous solution of polyelectrolyte than for the polymer in reactant solution. The change of the ionic environment during the reaction also influences the viscosity of polyelectrolyte solution. We have determined the amount of polymer used for the fronts developed in sodium-poly(acrylamide) solutions in horizontal reaction vessel containing a 0.4 mm gap, which causes diffusive instability resulting in the cell-like segmentation of the front. At smaller degree of binding, the

front retains its planar shape. When we lead the same reactions in thicker (0.8 mm gap) reaction vessels, we have observed a cell-like segmentation of the front when the binding of autocatalyst was smaller than the amount needed for diffusive instability. The length and time scale of the formed wave structure differs significantly from that of the diffusive pattern. This novel, wavy structure appears in several minutes and its wavelength slightly exceeds 1 cm, while the formation of the diffusive pattern requires several hours, and its wavelength is ca. three times higher than the previous one.

There is an intermediate range of the polymer concentration used for pattern formation, at which none of the patterns appear, and the front retains its planar shape throughout the reaction. This proves that the appearance of the pattern with the lower wavelength originates from convection formed by the increasing thickness of the solution layer instead of diffusive instability. The heat evolving during the reaction causes only negligible temperature increase in the solution, and the concomitant density change is also insignificant because the density change originating from the changing chemical composition is one magnitude larger than that caused by the temperature. The density of the product solution exceeds that of the reactant solution. This density difference increases the angle of front related to the vertical direction in such a way that the bottom side of the front advances with respect to the upper one. This inclination angle is relatively small in the non-binding systems owing to the relatively large rate of the reaction front. Upon increasing the degree of binding the inclination angle becomes larger and larger, then an inclination towards the opposite direction is observed above a certain polymer concentration, which refers to the lag of the bottom part of the product solution. Such inclination to the opposite side forms because of the non-monotonous density change in the course of the reaction. The convective pattern arises at binding values falling between carboxylate concentrations corresponding to the two opposite front inclinations. The inclination orientations were revealed also by lateral observations. We have found that the diffusion constant of the particles decreases with increasing molecular weight. The diffusion coefficients of the more rapidly diffusing hydrogen ion and the polyelectrolyte exhibiting negligible diffusion are almost constant in solutions of different pH. Based on this it is supposed that the non-monotonous density change during the reaction is caused by the relative values of diffusion con-

stants. For the in-depth investigation of the observed convective pattern formation, we have conducted the reaction in wider reaction vessels. Insignificant changes were found for the Hele-Shaw cell containing 1 mm gap. The wavelength and formation time of the pattern are similar to those revealed in 0.8 mm thick vessel. Increasing the thickness if the gap to 2 mm the structure of the pattern dramatically changes: besides a 50 % increase of the wavelength, no stable cell-like structure appears such as in the previous cases, but the front wave is subjected, at even time periods, to a half phase shift in the horizontal direction, perpendicular to the direction of propagation. This phenomenon occurs during the propagation via the whole reaction vessel. For the gap of this thickness, the front behavior in systems characterized by higher bindings was also described.

The alternating front structure changed to aperiodic or irregular behavior upon increasing carboxylate concentrations, followed by the formation of a regular front shape at the further increase of binding, although in the present case this alternating behavior did not occur. Instead, the formed pattern was steady and its wavelength was half of that of the alternating pattern. The non-monotonous density change during the reaction caused by the sodium polyacrylate content induces fluid convection upon increasing gap thicknesses of the horizontal cell, which leads to pattern formation. Such manifestation of density change and its combination with the cell height affords various patterns, which depends on the relation between the height of the vessel and the thickness of upwards streaming part of the product solution, the density of which is smaller in the vicinity of the front. In such thicker vessels the temperature change during the reaction is no longer negligible as for the thinner vessels but its absolute value does not exceed the absolute value of the density change caused by the change in the chemical composition. This means that pattern formation is not caused by the evolving heat itself, but it contributes to its formation.

Irodalomjegyzék ⁴

- [1] I. R. Epstein és J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos* (Oxford University Press, Oxford, 1998).
- [2] P. Gray és S. K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities: Non-linear Chemical Kinetics* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [3] <http://www.origo.hu/galleries/tudomany/nagykep.html?pic=http://www.origo.hu/i/1005/20100519olajfolt3.jpg>.
- [4] <http://www.origo.hu/tudomany/fold/20060327balatoni.html>.
- [5] <http://cotcot.hu/cikk/2009/01/07/mi-ez-hurrikan>.
- [6] http://www.ize.hu/_files/pics/00015/00015916.jpg.
- [7] http://ismeret.virtus.hu/user_gfx/20080325/tn_aid7547_20080325011423_385.jpeg.
- [8] L. Rayleigh, „Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density”, *Proc. London Math. Soc.*, **14**, 170–177 (1883).
- [9] G. I. Taylor, „The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes, I.”, *Proc. Roy. Soc. A*, **201**, 192–196 (1950).
- [10] D. J. Lewis, „The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. II.”, *Proc. Roy. Soc. A*, **202**, 81–96 (1950).
- [11] H. S. Hele-Shaw, „The flow of water”, *Nature (London)*, **58**, 33–36 (1898).
- [12] J. H. E. Cartwright, J. M. García-Ruiz, M. L. Novella és F. Otálora, „Formation of chemical garden”, *J. Coll. Int. Sci.*, **256**, 351–359 (2002).
- [13] S. Thouvenel-Romans és O. Steinbock, „Oscillatory growth of silica tubes in chemical gardens”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4338–4341 (2003).

⁴Az internetes hivatkozások [3]–[7] fényképei 2010 novemberében kerültek letöltésre.

- [14] R. Devon, J. RoseFigura, D. Douthat, J. Kudenov és J. Maselko, „Complex morphology in simple chemical systems”, *Chem. Commun.*, **13**, 1678–1680 (2005).
- [15] J. J. Pagano, T. J. Bánsági és O. Steinbock, „Tube formation in reverse silica gardens”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9324–9329 (2007).
- [16] S. C. Müller, S. Kai és J. Ross, „Periodic precipitation patterns in the presence of concentration gradients. 1. Dependence on ion product and concentration difference”, *J. Phys. Chem.*, **86**, 4078–4087 (1982).
- [17] S. C. Müller, S. Kai és J. Ross, „Curiosities in periodic precipitation patterns”, *Science*, **216**, 635–637 (1982).
- [18] A. H. Sharbaugh III és A. H. Sharbaugh Jr., „An experimental study of the Liesegang phenomenon and crystal growth in silica gels”, *J. Chem. Ed.*, **66**, 589–594 (1989).
- [19] M. Zrínyi, L. Gálfi, É. Smidróczki, Z. Rácz és F. Horkay, „Direct observation of a crossover from heterogeneous traveling wave to Liesegang pattern formation”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1618–1620 (1991).
- [20] R. J. Field és M. Burger, *Oscillations and traveling waves in chemical systems* (Wiley Interscience, New York, 1985).
- [21] A. N. Zaikin és A. M. Zhabotinsky, „Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system”, *Nature (London)*, **225**, 535–537 (1970).
- [22] H. Ševčíková és M. Marek, „Chemical waves in electric field”, *Physica D*, **9**, 140–156 (1983).
- [23] H. Ševčíková, M. Marek és S. Müller, „The reversal and splitting of waves in an excitable medium caused by an electric field”, *Science*, **257**, 951–954 (1992).
- [24] O. Steinbock, J. Schütze és S. Müller, „Electric-field-induced drift and deformation of spiral waves in an excitable medium”, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 248–251 (1992).

- [25] T. Bánsági Jr. és O. Steinbock, „Nucleation and collapse of scroll rings in excitable media”, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 198301 (2006).
- [26] A. Turing, „The chemical basis of morphogenesis”, *Philos. Trans. Roy. Soc. London B*, **237**, 37–72 (1952).
- [27] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade és P. De Kepper, „Experimental-evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical-pattern”, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 2953–2956 (1990).
- [28] Q. Ouyang és H. L. Swinney, „Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns”, *Nature (London)*, **352**, 610–612 (1991).
- [29] T. A. Gribschaw, K. Showalter, D. L. Banville és I. R. Epstein, „Chemical waves in the acidic iodate oxidation of arsenite”, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2152–2155 (1981).
- [30] A. Hanna, A. Saul és K. Showalter, „Detailed studies of propagating fronts in the iodate oxidation of arsenous acid”, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3838–3844 (1982).
- [31] G. Póta, I. Lengyel és G. Bazsa, „Travelling waves in the acidic nitrate-ferroin reaction”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85**, 3871–3877 (1989).
- [32] L. Szirovicza, I. Nagypál és E. Boga, „An algorithm for the design of propagating acidity fronts”, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2842–2845 (1989).
- [33] W. van Saarloos, „Front propagation into unstable states”, *Phys. Rep.*, **386**, 29–222 (2003).
- [34] D. Horváth, V. Petrov, S. K. Scott és K. Showalter, „Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts”, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6332–6343 (1993).
- [35] É. Jakab, D. Horváth, Á. Tóth, J. H. Merkin és S. K. Scott, „The effect of reversible binding of the autocatalyst on the lateral instability of reaction fronts”, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 317–322 (2001).
- [36] D. Horváth és K. Showalter, „Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts of the iodate-arsenous acid reaction”, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2471–2478 (1995).

- [37] Á. Tóth, I. Lagzi és D. Horváth, „Pattern formation in reaction-diffusion systems: Cellular acidity fronts”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 14837–14839 (1996).
- [38] D. Horváth és Á. Tóth, „Diffusion-driven front instabilities in the chlorite-tetrathionate reaction”, *J. Chem. Phys.*, **108**, 1447–1451 (1998).
- [39] M. Fuentes, M. N. Kuperman és P. De Kepper, „Propagation and interaction of cellular fronts in a closed system”, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6769–6774 (2001).
- [40] Á. Tóth, D. Horváth, É. Jakab, J. H. Merkin és S. K. Scott, „Lateral instabilities in cubic autocatalytic reaction fronts: The effect of autocatalyst decay”, *J. Chem. Phys.*, **114**, 9947–9952 (2001).
- [41] D. Horváth, Á. Tóth és K. Yoshikawa, „Electric field induced lateral instability in a simple autocatalytic front”, *J. Chem. Phys.*, **111**, 10–13 (1999).
- [42] Z. Virányi, A. Szommer, Á. Tóth és D. Horváth, „Lateral instability controlled by constant electric field in and acid-catalyzed reaction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3396–3401 (2004).
- [43] Z. Virányi, D. Horváth és Á. Tóth, „Migration-driven instability in the chlorite-tetrathionate reaction”, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3614–3618 (2006).
- [44] Z. Virányi, Á. Tóth és D. Horváth, „Modeling study of migration-driven lateral instability in autocatalytic systems”, *J. Eng. Math.*, **59**, 229–238 (2007).
- [45] J. A. Pojman és I. R. Epstein, „Convective effects on chemical waves. 1. Mechanism and stability criteria”, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4966–4972 (1990).
- [46] G. Bazsa és I. R. Epstein, „Traveling waves in the nitric acid-iron(II) reaction”, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3050–3053 (1985).
- [47] I. Nagypál, G. Bazsa és I. R. Epstein, „Gravity-induced anisotropies in chemical waves”, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3635–3640 (1986).
- [48] J. Masere, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, J. W. Wilder és K. Showalter, „Non-axisymmetric and axisymmetric convection in propagating reaction-diffusion fronts”, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6505–6508 (1994).

- [49] J. A. Pojman, I. R. Epstein, T. J. McManus és K. Showalter, „Convective effects on chemical waves. 2. Simple convection in the iodate-arsenous acid system”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1299–1306 (1991).
- [50] J. A. Pojman, I. P. Nagy és I. R. Epstein, „Convective effects on chemical waves. 3. Multicomponent convection in the iron(II)-nitric acid system”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1306–1311 (1991).
- [51] B. F. Edwards, J. W. Wilder és K. Showalter, „Onset of convection for autocatalytic reaction fronts: Laterally unbounded system”, *Phys. Rev. A*, **43**, 749–760 (1991).
- [52] J. W. Wilder, B. F. Edwards és D. A. Vasquez, „Finite thermal diffusivity at onset of convection in autocatalytic systems: Continuous fluid density”, *Phys. Rev. A*, **45**, 2320–2327 (1992).
- [53] J. A. Pojman, A. Komlósi és I. P. Nagy, „Double-diffusive convection in traveling waves in the iodate-sulfite system explained”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16209–16212 (1996).
- [54] A. Komlósi, I. P. Nagy, G. Bazsa és J. A. Pojman, „Convective chemical fronts in the 1,4-cyclohexanedione-bromate-sulfuric acid-ferroin system”, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9136–9141 (1998).
- [55] C. Normand, Y. Pomeau és M. Velarde, „Convective instability: A physicist’s approach”, *Rev. Mod. Phys.*, **49**, 581–624 (1977).
- [56] A. De Wit, *Fingering of Chemical Fronts* (Brussels, 2003).
- [57] Z. Fonyó és G. Fábry, *Vegyipari művelettani alapismeretek* (Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998).
- [58] P. G. Saffman és G. I. Taylor, „The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous fluid”, *Proc. Roy. Soc. A*, **245**, 312–329 (1958).

- [59] M. Abid, J. B. Liu és P. D. Ronney, „Surface tension and fingering of miscible interfaces”, NASA Technical Reports (1999).
- [60] D. A. Vasquez, J. W. Wilder és B. F. Edwards, „Chemical wave propagation in Hele-Shaw cells and porous media”, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9926–9931 (1996).
- [61] J. Huang, D. A. Vasquez, B. F. Edwards és P. Kolodner, „Onset of convection for autocatalytic reaction fronts in a vertical slab”, *Phys. Rev. E*, **48**, 4378–4386 (1993).
- [62] J. Huang és B. F. Edwards, „Pattern formation and evolution near autocatalytic reaction fronts in a narrow vertical slab”, *Phys. Rev. E*, **54**, 2620–2627 (1996).
- [63] M. Böckmann és S. C. Müller, „Growth rates of the buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a narrow cell”, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2506–2509 (2000).
- [64] J. Yang, A. D’Onofrio, S. Kalliadasis és A. De Wit, „Rayleigh-Taylor instability of reaction-diffusion acidity fronts”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9395–9407 (2002).
- [65] J. D’Hernoncourt, A. Zebib és A. De Wit, „On the classification of buoyancy-driven chemo-hydrodynamic instabilities of chemical fronts”, *Chaos*, **17**, 013109 (2007).
- [66] A. De Wit, „Miscible density fingering of chemical fronts in porous media or Hele-Shaw cells: nonlinear simulations”, *Phys. Fluids*, **16**, 163 (2004).
- [67] D. Lima, A. D’Onofrio és A. De Wit, „Nonlinear fingering dynamics of reaction-diffusion acidity fronts: Self-similar scaling and influence of differential diffusion”, *J. Chem. Phys.*, **124**, 014509 (2006).
- [68] A. Keresztessy, I. P. Nagy, G. Bazsa és J. A. Pojman, „Chemical waves in the iodate-sulfite and bromate-sulfite systems”, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5379–5384 (1995).
- [69] D. A. Vasquez, J. M. Little, J. W. Wilder és B. F. Edwards, „Convection in chemical waves”, *Phys. Rev. E*, **50**, 280–284 (1994).

- [70] L. Rongy, N. Goyal, E. Meiburg és A. De Witt, „Buoyancy-driven convection around chemical fronts traveling in covered horizontal solution layers”, *J. Chem. Phys.*, **127**, 114710 (2007).
- [71] D. Horváth, T. Bánsági Jr. és Á. Tóth, „Orientation-dependent density fingering in an acidity front”, *J. Chem. Phys.*, **117**, 4399–4401 (2002).
- [72] I. Nagypál és I. R. Epstein, „Fluctuations and stirring rate effects in the chlorite-thiosulfate reaction”, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6285–6292 (1986).
- [73] G. Peintler, G. Csekő, A. Petz és A. K. Horváth, „An improved chemical model for the quantitative description of the front propagation in the tetrathionate–chlorite reaction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2356–2364 (2010).
- [74] T. Bánsági Jr., D. Horváth és Á. Tóth, „Convective instability of an acidity front in Hele-Shaw cells”, *Phys. Rev. E*, **68**, 026303 (2003).
- [75] T. Bánsági Jr., D. Horváth és Á. Tóth, „Multicomponent convection in the chlorite-tetrathionate reaction”, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 153–156 (2004).
- [76] T. Bánsági Jr., *Konvektív instabilitás a klorit–tetrationát rendszerben* (doktori értekezés, Szeged, 2004).
- [77] Á. Tóth, D. Horváth és A. Siska, „Velocity of propagation in reaction-diffusion fronts of the chlorite-tetrathionate reaction”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 73–76 (1997).
- [78] V. Labrot, P. De Kepper, J. Boissonade, I. Szalai és F. Gauffre, „Wave patterns driven by chemomechanical instabilities in responsive gels”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21476–21480 (2005).
- [79] K. Lee, W. McCormick, Q. Ouyang és H. Swinney, „Pattern formation by interacting chemical fronts”, *Science*, **261**, 192–194 (1993).
- [80] K. Lee, W. McCormick, J. Pearson és H. Swinney, „Experimental–observation of self–replicating spots in a reactiondiffusion system”, *Nature (London)*, **369**, 215–218 (1994).

- [81] I. Szalai és P. De Kepper, „Patterns of the ferrocyanide–iodate–sulfite reaction revisited: The role of immobilized carboxylic functions”, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 783–786 (2008).
- [82] J. D’Hernoncourt, J. H. Merkin és A. De Wit, „Front fingering and complex dynamics driven by the interaction of buoyancy and diffusive instabilities”, *Phys. Rev. E*, **76**, 035301(R) (2007).
- [83] J. D’Hernoncourt, J. H. Merkin és A. De Wit, „Interaction between buoyancy and diffusion–driven instabilities of propagating autocatalytic reaction fronts. I. Linear stability analysis”, *J. Chem. Phys.*, **130**, 114502 (2009).
- [84] J. D’Hernoncourt, J. H. Merkin és A. De Wit, „Interaction between buoyancy and diffusion–driven instabilities of propagating autocatalytic reaction fronts. II. Nonlinear simulations”, *J. Chem. Phys.*, **130**, 114503 (2009).
- [85] E. Kreyszig, *Advanced engineering mathematics* (606–614, Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1993).
- [86] T. Rica, D. Horváth és Á. Tóth, „Density fingering in acidity fronts: Effects of viscosity”, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 422–425 (2005).
- [87] T. Rica, D. Horváth és Á. Tóth, „Viscosity-change-induced density fingering in polyelectrolytes”, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 14593–14596 (2008).
- [88] S. Swernath és S. Pushpavanam, „Instability of a vertical chemical front: Effect of viscosity and density varying with concentration”, *Phys. Fluids*, **20**, 012101 (2008).
- [89] T. Rica, É. Pópty-Tóth, D. Horváth és Á. Tóth, „Double–diffusive cellular fingering in the horizontally propagating fronts of the chlorite–tetrathionate reaction”, *Physica D*, **239**, 831–837 (2010).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetem kifejezni mindazoknak, akik nélkül ez a munka nem jöhetett volna létre. Elsősorban témavezetőimnek Dr. Tóth Ágotának és Dr. Horváth Dezsőnek, akik helyet adtak kutatócsoportjukban és mind szakmai tudásukkal, mind emberségükkel támogattak előmenetelemben.

Köszönettel tartozom Dr. Visy Csaba és Dr. Dékány Imre Professzor Uraknak, akik tanszékvezetőként lehetővé tették számomra, hogy a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken végezhettem doktori munkámat.

Továbbá hálával tartozom a labor többi hallgatójának a kellemes, baráti légkör megteremtéséért és a tanszék összes dolgozójának, akik odaadásukkal segítettek munkám elvégzésében.

Köszönöm családom minden tagjának a végtelen odaadását és támogatását amiért a legnehezebb időszakaimban is mögöttem álltak és köszönöm barátnőmnek Emmának, aki támogatásával és biztatásával mindvégig erősített és tartotta bennem a hitet, mely a sikereim eléréséhez vezetett.

Végezetül pedig köszönöm a Magyar Űrkutatási Hivatal és az ESA PECS 98036 számú pályázata által nyújtott anyagi támogatást.